



HAL
open science

Intégration monolithique de matériaux III-V et de Ge sur Si en utilisant des buffers oxydes cristallins

Jun Cheng

► **To cite this version:**

Jun Cheng. Intégration monolithique de matériaux III-V et de Ge sur Si en utilisant des buffers oxydes cristallins. Autre. Ecole Centrale de Lyon, 2010. Français. NNT : 2010ECDL0024 . tel-00565337

HAL Id: tel-00565337

<https://theses.hal.science/tel-00565337>

Submitted on 11 Feb 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE CENTRALE DE LYON

THESE

Présentée publiquement en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Ecole Doctorale : Electronique, Electrotechnique, Automatique

Spécialité : Matériaux pour la micro- et l'opto-électronique

Jun CHENG

Intégration monolithique de semiconducteur III-V et de Ge sur Si en utilisant des buffers d'oxydes cristallins

*Thèse préparée à l'INL-Ecole Centrale de Lyon
Sous la direction de **Guillaume SAINT-GIRONS***

Soutenue le 21/10/2010 devant la Commission d'Examen

Rapporteurs :	Xavier WALLART	Directeur de Recherche CNRS
	Oliver DURAND	Professeur INSA de Rennes
Examineurs:	Frank FOURNEL	Ingénieur CEA
	Christian BRYLINSKI	Professeur Université Lyon I
	Daniel BENSAHEL	Ingénieur STMicroelectronics
Directeur de thèse :	Guillaume SAINT-GIRONS	Chargé de Recherche CNRS

A mes parents

A Raphaël

献给我的父母

Remerciements

Ces travaux ont débuté à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) sur le site de l'Ecole Centrale. C'est dans ce cadre que je tiens à remercier Monsieur Guy HOLLINGER, directeur de l'Institut, pour m'avoir accueilli ainsi que pour m'avoir permis d'y mener à bien mes travaux de thèse.

Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans la confiance à mon égard de mon directeur de recherche, Monsieur Guillaume SAINT-GIRONS, à qui je voudrais adresser mes plus sincères remerciements. Je voudrais tout particulièrement le remercier pour le temps et la patience qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années, d'avoir cru en mes capacités scientifiques et de m'avoir fournie les meilleures conditions de travail. De plus, l'aide et les conseils qu'il m'a si précisément indiqués le long de la rédaction, ont toujours été pour moi très clairvoyant et concis, me facilitant mon travail d'écriture. Je l'en suis vraiment reconnaissant.

Je remercie sincèrement Xavier WALLART et Oliver DURAND de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de mon travail de thèse et d'avoir ainsi apporté une lecture critique à ce manuscrit. Je remercie également Frank FOURNEL, Christian BRYLINSKI et Daniel BENSAHEL d'avoir accepté d'être les examinateurs de ma thèse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux membres de l'Equipe Epitaxie. Un grand merci à Claude BOTELLA pour les mesures XPS et ses explications en épitaxie et RHEED, à J.B. GOURE pour avoir été toujours présent et disponible pour les ouvertures FLASH, à Philippe REGRENY pour sa disponibilité et pour tous les conseils et les remarques, à Michel GENDRY, pour les bons conseils durant ces trois

ans. Je tiens à remercier aussi l'ensemble des personnes ayant contribuées d'une manière directe ou indirect à la réussite de ce travail : Geneviève GRENET, Yves ROBACH, Bertrand VILQUIN, Christian SESSAL, Catherine BRU-CHEVALLIER, Aziz BENAMROUCHE, Pédro ROJO-ROMEEO, et sans oublier Nicole, Patricia et Martine pour leurs aides administratives et leurs sympathies.

Je remercie profondément Messieurs Ludovic LARGEAU et Gilles PATRIARCHE, au Laboratoire de Physique et de Nanostructures (Marcoussis) pour les travaux de caractérisations TEM et XRD.

Enfin, je profite de ces lignes pour remercier tous les thésards, les anciens et les nouveaux, pour les bons moments passés ensemble, pour leurs soutiens et pour la chaleureuse ambiance : Khalid, Ahiram, Gang, Loïc, Azza, Sylvain, Patrick et Moïra.

Au cas où j'aurais oublié quelqu'un, encore MERCI à toutes et à tous pour ces 3 années !

Sommaire

INTRODUCTION	5
CHAPTIRE I : Vers l'épitaxie de semiconducteurs sur des buffers d'oxyde/Si.....	9
I.1) Contexte historique	11
I.2) Applications des systèmes semiconducteurs/oxydes/Si	12
I.2.1) Les oxydes épitaxiés sur silicium	12
I.2.1.a) Oxydes de forte constante diélectrique «high- κ »	12
I.2.1.b) Les oxydes fonctionnels	14
I.2.2) III-V et Ge épitaxiés sur Si.....	14
I.2.2.a) Intégration de fonctionnalités optoélectroniques sur Si	15
I.2.2.b) Les cellules photovoltaïques	16
I.2.2.c) Les systèmes CMOS à base de matériaux à haute mobilité	16
I.3) Défis de l'épitaxie de III-V ou de Ge sur Si.....	18
I.3.1) Désaccord de maille	18
I.3.2) Parois d'inversion.....	19
I.3.3) Dilatation thermique.....	20
I.4) Etat de l'art de l'intégration de III-V et de Ge sur Si.....	21
I.4.1) Epitaxie directe de III-V sur Si.....	21
I.4.1.a) Désorientation du substrat.....	21
I.4.1.b) Recombinaison des défauts dans des couches épaisses	22
I.4.1.c) Recuit	23
I.4.1.d) Insertion de superréseaux contraints	23
I.4.2) Pseudosubstrats de Ge/Si	24
I.4.3) Technologie du collage direct	25
I.4.4) Fabrication de GeOI par condensation	27
I.5) Epitaxie de III-V et de Ge sur Si via une couche tampon d'oxyde.....	28
I.5.1) Contexte	28
I.5.2) Etat de l'art des oxydes épitaxiés sur silicium.....	29
I.5.3) Croissance de III-V et de Ge sur oxyde/Si	30
I.5.3.a) Etat de l'art international	30
I.5.3.b) Etat de l'art à l'INL au début de la thèse	31
I.6) Synthèse et positionnement de thèse.....	32
CHAPTIRE II : Principe et technique de l'épitaxie des systèmes semiconducteur/oxyde	33
II.1) Introduction.....	35

II.2) Physique de la croissance épitaxiale.....	35
II.2.1) Considérations thermodynamiques	35
II.2.1.a) Définition des paramètres	35
II.2.1.a.i) Sursaturation	35
II.2.1.a.ii) Energie de surface et d'interface, énergie d'adhésion.....	36
II.2.1.a.iii) Désaccord paramétrique et énergie élastique	37
II.2.1.a.iii) Coût de formation d'un réseau de dislocations	38
II.2.1.b) Enthalpie libre de condensation, volume critique	39
II.2.1.b.i) Enthalpie libre de condensation	39
II.2.1.b.ii) Volume critique	40
II.2.1.c) Position du problème pour des îlots sphériques	41
II.2.1.d) Accommodation du désaccord paramétrique au moment de la germination	46
II.2.1.d.i) Calcul des volumes critiques	46
II.2.1.d.ii) Accommodation et hétérogénéité cristallographique et chimique	48
II.2.2) Aspects cinétiques de la croissance.....	51
II.2.2.a) Processus atomique	51
II.2.2.b) Equations d'évolution du système	53
II.3) Techniques expérimentales.....	55
II.3.1) L'épitaxie par jet moléculaire	55
II.3.2) La diffraction RHEED	58
II.3.2.a) Principe	58
II.3.2.b) Théorie de la formation d'un diagramme RHEED	59
II.3.2.b.i) Réseau réciproque.....	59
II.3.2.b.ii) Sphère Ewald : cas du RHEED	59
II.3.2.c) Informations données par RHEED	60
II.3.2.c.i) Cristallinité	60
II.3.2.c.ii) Mode de croissance	60
II.3.2.c.iii) Reconstruction de surface et paramètre de maille.....	61
II.3.2.c.iv) Vitesse de croissance.....	62
II.3.3) Autres techniques de caractérisation.....	63
II.4) Conclusion.....	63
CHAPITRE III : Etudes expérimentales de la croissance de III-V et de Ge sur oxydes	65
III.1) Introduction.....	67
III.2) Les premiers stades de la croissance.....	67
III.2.1) Préparation des oxydes et de leurs surfaces	67
III.2.1.a) Le substrat de SrTiO ₃ (001)	67
III.2.1.b) Les couches tampon de Gd ₂ O ₃ (111)/Si(111)	69
III.2.2) Mode de croissance du semiconducteur et accommodation du désaccord paramétrique	70
III.2.3) Orientation cristalline et relation d'épitaxie	73
III.2.3.a) InP/Gd ₂ O ₃ (111)/Si(111)	73
III.2.3.b) InP et GaAs sur SrTiO ₃ (001)	74
III.3) Conditions de croissance et orientation du semiconducteur	75
III.3.1) Influence de la surface de l'oxyde	75
III.3.1.a) Reconstruction de la surface du STO(001)	75
III.3.1.b) Analyse par photoémission : le cas Ge/STO(001).....	77
III.3.1.c) Interprétation des résultats	80
III.3.2) Influence de la pression d'élément V.....	81
III.3.2.a) Analyse RHEED	81
III.3.2.b) Analyse XRD	83
III.3.2.c) Analyse AFM	84

III.3.2.d) Conclusion	85
III.3.3) Influence de la température de croissance	86
III.3.3.a) GaAs/STO(001)	86
III.3.3.b) InP/STO(001)	90
III.3.3.b.i) Analyse RHEED.....	90
III.3.3.b.ii) Analyse XRD.....	91
III.3.3.b.iii) Analyse AFM.....	92
III.3.4) Bilan sur l'influence des conditions de croissance sur l'orientation du semiconducteur.....	94
III.4) Formations de macles pendant la croissance d'InP sur STO(001) et sur Gd₂O₃/Si(111) ..	96
III.4.1) Introduction	96
III.4.2) Définition d'une macle	96
III.4.3) Les macles dans le système InP/Gd ₂ O ₃ (111).....	97
III.4.4) Les macles dans le système InP/STO	99
III.4.4.a) Mise en évidence de la présence de macles	99
III.4.4.b) Minimisation de la densité de macles pour le système InP/STO	101
III.5 Conclusion.....	102
CHAPITRE IV : Couches et hétérostructures à base d'InP épitaxiées sur oxydes/Si.....	103
IV.1) Introduction.....	105
IV.2) Coalescence des îlots InP sur oxyde/Si.....	105
IV.2.1) Etude du système InP(001)/STO(001).....	106
IV.2.1.a) Optimisation des conditions de croissance	106
IV.2.1.a.i) Etape I : Température et quantité d'InP déposée.....	106
IV.2.1.a.ii) Etape II : Pression de phosphore et température de croissance.....	110
IV.2.1.a.iii) Conclusion	112
IV.2.1.b) Caractérisations structurales d'une couche bidimensionnelle d'InP(001) épitaxiée sur STO/Si(001).....	106
IV.2.2) Etude du système InP(111)/Gd ₂ O ₃ /Si(111)	116
IV.2.3) Etude du système InP(111)/STO(001).....	117
IV.2.4) Conclusion.....	118
IV.3) Hétérostructures à puits quantique d'InAsP/InP épitaxiées sur substrat de STO(001) et sur STO/Si(001).....	119
IV.3.1) Etude de l'influence des défauts sur les propriétés optiques d'un puits quantique d'InAsP/InP épitaxié sur substrat de STO(001).....	119
IV.3.1.a) Analyse des spectres de PL.....	120
IV.3.1.b) Evolution de l'intensité de PL avec la température	122
IV.3.2) Hétérostructures à puits quantique d'InAsP/InP sur STO/Si(001)	125
IV.3.2.a) Analyse RHEED	125
IV.3.2.b) Analyse par diffraction des rayons X.....	126
IV.3.2.c) Analyse par photoluminescence.....	130
IV.3.2.d) Conclusion.....	131
IV.3.3) Vers la réalisation d'un laser à microdisque.....	131
IV.4) Conclusion.....	133
CONCLUSION GENERALE	103

PERSPECTIVES.....103

LISTE DES COMMUNICATIONS.....103

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....103

Introduction

Depuis les années 1960, l'industrie de la microélectronique n'a cessé de prospérer, grâce à l'augmentation des performances des systèmes CMOS liée à la réduction de la taille des composants les constituant. Cependant, cette stratégie dite de « downscaling » atteint actuellement des limites intrinsèques, la fréquence de fonctionnement des puces est limitée par le temps de transit de l'information dans les liaisons métalliques qui connectent les différentes unités des processeurs entre elles. Les besoins croissants en débit d'information incitent à remplacer à terme les interconnexions métalliques par des interconnexions optiques basés sur des matériaux III-V, dans lesquelles l'information est transportée par la lumière, et où les temps de transit du signal sont beaucoup plus courts. La réalisation de telles interconnexions optiques a stimulé les recherches visant à développer des procédés fiables d'intégration de III-V sur Si.

Par ailleurs, les semiconducteurs III-V et Ge présentent des propriétés très intéressantes pour les applications dans le domaine du photovoltaïque, du fait de leur rendement d'absorption de lumière important. Des cellules photovoltaïques de type Ge/III-V existent, mais leur coût trop élevé les rend incompatibles avec des applications « grand public ». L'intégration monolithique de III-V ou Ge sur Si permettrait de réduire sensiblement le coût de fabrication des cellules III-V ou Ge en diminuant le coût du substrat, et constituerait un pas vers la démocratisation des applications solaires à fort rendement.

D'un point de vue technologique, l'hétéroépitaxie directe de matériaux III/V ou de Ge sur Si n'est pas aisée du fait du fort désaccord paramétrique et de la différence de structure cristalline entre les matériaux. Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses stratégies ont été développées pour contourner ces difficultés. On en distingue deux grands types : l'épitaxie directe et le report. La voie d'épitaxie directe s'efforce de diminuer la densité de dislocations émergentes et de défauts dans la couche épitaxiée par des méthodes utilisant des substrats désorientés, des stratégies de recuit et d'insertion de superréseaux contraints. La littérature montre que la densité de dislocations peut ainsi être réduite jusqu'à environ 10^6 cm^{-2} , ce qui reste quand même trop élevé pour des applications en microélectronique. Quant aux solutions

reposant sur des technologies de report associées à une étape de type Smart Cut TM, elles fournissent d'excellents résultats en termes de qualité du matériau épitaxié, mais n'offrent pas la souplesse de l'hétéroépitaxie, et induisent des coûts nettement supérieurs liés à leur complexité technologique.

C'est dans ce contexte que se situe cette thèse, dont l'objectif principal est de proposer et d'étudier une solution qui consiste à intégrer de manière monolithique des hétérostructures III-V et Ge sur Si en utilisant des couches tampons d'oxydes, pour des applications dans les domaines de la microélectronique et du photovoltaïque. Ce choix fait suite aux études pionnières et controversées menées dans les années 2000 par Motorola, qui indiquent qu'il est possible d'intégrer des MESFETs à base de GaAs sur Si en utilisant un buffer de SrTiO₃ (STO). Une des idées qui sous-tendent ce travail de thèse est de reprendre les concepts de Motorola, dont la production scientifique (essentiellement des brevets) est uniquement axée sur les performances composant, et de les analyser de manière scientifique. Nous avons concentré notre travail sur trois systèmes : InP/STO/Si(001), InP/Gd₂O₃/Si(111) et GaAs/STO/Si(001).

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Le Chapitre I est destiné à identifier le contexte ainsi que les enjeux scientifiques de la thèse.

Les principes de l'épitaxie des systèmes semiconducteur/oxyde par jet moléculaire, les méthodes d'élaboration que nous avons choisies pour notre étude, seront présentés dans le Chapitre II. Nous y détaillerons aussi les différents éléments des techniques expérimentales employées.

Le chapitre III concerne l'étude expérimentale de la croissance des semiconducteurs sur oxyde. Des études du mode de croissance du semiconducteur, de l'accommodation du désaccord paramétrique et des relations d'épitaxie sont notamment détaillées. Nous présentons ensuite l'influence des conditions de croissance sur l'orientation du semiconducteur ainsi que sur la formation des macles lors de la croissance.

Le chapitre IV est consacré à l'étude des propriétés structurales et optiques d'hétérostructures à base d'InP épitaxiées sur oxyde/Si. Nous y montrons notamment qu'il est possible d'obtenir des couches d'InP(001) sur STO/Si(001) de bonne qualité. Nous présentons

ensuite une étude des propriétés structurales et optiques d'hétérostructures à puits quantique d'InAsP inclus dans une matrice d'InP elle-même épitaxiée sur STO/Si(001). Nous présentons enfin quelques résultats concernant l'étude d'une structure laser à microdisque à base d'InP épitaxié sur STO/Si(001).

Chapitre I : Vers l'épitaxie de semiconducteurs sur des buffers d'oxyde/Si

CHAPTIRE I : Vers l'épitaxie de semiconducteurs sur des buffers d'oxyde/Si.....	9
I.1) Contexte historique	11
I.2) Applications des systèmes semiconducteurs/oxydes/Si	12
I.2.1) Les oxydes épitaxiés sur silicium	12
I.2.1.a) Oxydes de forte constante diélectrique «high- ϵ »	12
I.2.1.b) Les oxydes fonctionnels	14
I.2.2) III-V et Ge épitaxiés sur Si	14
I.2.2.a) Intégration de fonctionnalités optoelectroniques sur Si	15
I.2.2.b) Les cellules photovoltaïques	16
I.2.2.c) Les systèmes CMOS à base de matériaux à haute mobilité	16
I.3) Défis de l'épitaxie de III-V ou de Ge sur Si.....	18
I.3.1) Désaccord de maille	18
I.3.2) Parois d'inversion.....	19
I.3.3) Dilatation thermique.....	20
I.4) Etat de l'art de l'intégration de III-V et de Ge sur Si.....	21
I.4.1) Epitaxie directe de III-V sur Si.....	21
I.4.1.a) Désorientation du substrat.....	21
I.4.1.b) Recombinaison des défauts dans des couches épaisses	22
I.4.1.c) Recuit.....	23
I.4.1.d) Insertion de superréseaux contraints	23
I.4.2) Pseudosubstrats de Ge/Si	24
I.4.3) Technologie du collage direct	25
I.4.4) Fabrication de GeOI par condensation	27
I.5) Epitaxie de III-V et de Ge sur Si via une couche tampon d'oxyde.....	28
I.5.1) Contexte	28
I.5.2) Etat de l'art des oxydes épitaxiés sur silicium.....	29
I.5.3) Croissance de III-V et de Ge sur oxyde/Si	30
I.5.3.a) Etat de l'art international	30
I.5.3.b) Etat de l'art à l'INL au début de la thèse	31
I.6) Synthèse et positionnement de thèse.....	32

I.1) Contexte historique

Le concept d'épitaxie a été introduit en 1928 par Louis Royer ^[1] dans le but de formaliser la description de la croissance spontanée de minéraux cristallins. Dans sa définition originelle, l'épitaxie est un « phénomène d'orientation mutuelle de cristaux de substances différentes dû à des analogies étroites dans l'arrangement des atomes des faces communes ». Par extension de cette définition, la croissance épitaxiale consiste donc à déposer sur un substrat cristallin un matériau lui aussi cristallin présentant une orientation compatible à celle du substrat. Royer précise que « l'épitaxie n'est possible que s'il existe une maille plane, simple ou multiple, quasi identique en forme et en dimensions dans les deux réseaux et si les ions du cristal orienté, qui remplacent ceux du cristal support dans la croissance, sont de même signe qu'eux » ^[2]. Cet énoncé résume les conditions nécessaires pour que la croissance épitaxiale soit possible, à savoir :

- la compatibilité cristallographique entre le matériau et le substrat
- la compatibilité chimique entre le matériau et le substrat

Etudier un système épitaxial revient donc essentiellement à étudier l'hétérogénéité cristallographique et chimique entre un matériau déposé et son substrat, et la manière dont cette hétérogénéité est « accommodée », c'est-à-dire la manière dont le système se réorganise à l'interface et/ou en volume pour minimiser son énergie totale, dans la limite des configurations cinétiquement accessibles. Stranski et Krastanov ^[3], puis Frank van der Merwe et Matthews ^[4,5] ont fixé le cadre théorique et notamment thermodynamique permettant de décrire l'épitaxie. Ces modèles ont essentiellement été testés sur des systèmes de matériaux métalliques ^[6].

Dans les années 1960, avec l'avènement de la microélectronique silicium, l'épitaxie est devenue peu à peu un enjeu important dans l'industrie. Cette évolution a drainé d'importants progrès scientifiques et technologiques, notamment avec l'invention de l'épitaxie par jets moléculaires (MBE) en 1968 par A.Y. Cho et J. Arthur des laboratoires Bell et des techniques de condensation de vapeur chimique (CVD) dans les années 70 et 80. En parallèle, les recherches se sont focalisées sur un nombre restreint de systèmes, impliquant notamment les semiconducteurs IV-IV dédiés à la microélectronique, et les semiconducteurs

III-V et II-VI dédiés à l'optoélectronique (même si un certain nombre de recherches ont concerné d'autres systèmes, comme les métaux/Si et la croissance des oxydes dit fonctionnels, essentiellement sur substrat de SrTiO₃). Ce resserrement thématique autour de systèmes finalement très homogènes en termes de propriétés cristallographiques et chimiques a permis d'atteindre un contrôle de la croissance proche de la perfection. Néanmoins, il a fait quelque peu perdre de vue l'existence d'autres systèmes plus hétérogènes dont l'étude a été quasiment abandonnée jusqu'à très récemment. Ainsi, le paradigme de la croissance contrainte selon lequel un matériau désaccordé subit inévitablement une déformation élastique aux premiers stades de la croissance, et qui exclut toute possibilité de croissance épitaxiale pour des désaccords paramétriques supérieurs à quelques pourcents, est aujourd'hui très souvent considéré comme incontournable.

I.2) Applications des systèmes semiconducteurs/oxydes/Si

Les évolutions récentes de la microélectronique conduisent un nombre croissant de laboratoires à reconsidérer l'épitaxie des systèmes très hétérogènes. Un certain nombre d'applications potentielles de l'épitaxie de matériaux très différents, combinant notamment des semiconducteurs et des oxydes cristallins sur silicium, sont décrits dans cette partie.

I.2.1) Les oxydes épitaxiés sur silicium

Le constat que la stratégie de réduction d'échelle « downscaling », qui a jusqu'à maintenant permis d'augmenter à un rythme extrêmement rapide les performances des systèmes CMOS intégrés, va se heurter dans un avenir proche aux limitations physiques intrinsèques au couple silicium/silice est aujourd'hui unanime. L'intégration de matériaux alternatifs dans les filières silicium devient un impératif pressant, ce qui réactive les recherches sur l'épitaxie de matériaux hétérogènes. L'un des exemples les plus frappants de cette évolution est le développement récent et rapide de l'épitaxie d'oxydes cristallins sur Si.

I.2.1.a) Oxydes de forte constante diélectrique «high- κ »

L'interface entre la silice SiO₂ (oxyde natif du silicium) et le silicium Si présente d'excellentes propriétés électroniques, du fait de la très faible densité d'états électroniques

d'interface. La silice est donc traditionnellement utilisée comme oxyde de grille des transistors à effet de champ dans la technologie CMOS. Au fil des années, la miniaturisation de la technologie MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor) a permis d'augmenter drastiquement la densité d'intégration et les performances des circuits intégrés. Toutefois, la diminution de la longueur de grille des transistors impose une réduction des autres paramètres géométriques et notamment de l'épaisseur de l'oxyde de grille SiO_2 . Les épaisseurs de silice très faibles ($\sim 1\text{nm}$) actuellement mises en jeu conduisent à de forts courants de fuite ^[7], limitant le fonctionnement des circuits. L'ITRS considère ainsi que la silice ne pourra plus être utilisée au delà du nœud technologique 65 nm ^[8], et qu'elle devra alors être remplacée par des oxydes de plus forte permittivité ϵ de type high- κ (HfO_2 , LaAlO_3 , Gd_2O_3) pour les nœuds suivants. Étant donné que la capacité de l'oxyde de grille est proportionnelle à la constante diélectrique de l'oxyde et inversement proportionnelle à son épaisseur, pour deux structures de capacité équivalente (Figure I.1), l'épaisseur physique d'oxyde high- κ est plus importante que celle de la silice, permettant théoriquement une réduction sensible des courants de fuites pour une même valeur de capacité diélectrique.

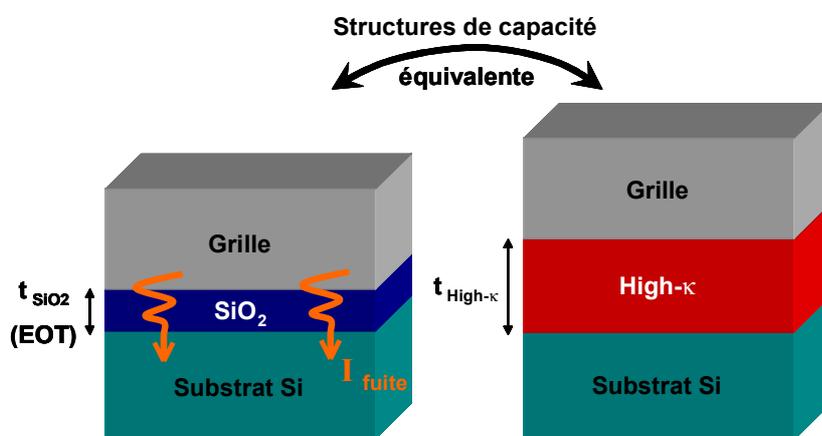


Figure I-1 : À capacité équivalente, un stack de grille CMOS présente une épaisseur physique d'oxyde plus grande avec un high- κ qu'avec du SiO_2 .

Le remplacement de la silice par un oxyde high- κ dans les technologies CMOS a initié et motivé de nombreuses recherches concernant la croissance d'oxyde high- κ sur Si à partir de la fin des années 90 et du début des années 2000. Les stratégies reposant sur l'utilisation d'oxydes amorphes (composés à base de HfO_2) semblent pour l'instant être plus efficaces, INTEL a même intégré le HfO_2 amorphe dans sa dernière génération de processeurs

commerciaux à l'aide d'un procédé technologique modifié. Il n'en reste pas moins que les recherches étudiant la croissance cristalline d'oxydes high- κ sur silicium a ouvert la voie à un champ d'applications potentielles vaste et prometteur, suscitant un intérêt académique et industriel toujours croissant.

I.2.1.b) Les oxydes fonctionnels

Les oxydes dits fonctionnels, issus notamment de la famille des pérovskites (SrTiO_3 , BrTiO_3 , BaSrTi , BiFeO_3 , PbZrTiO_3) possèdent des propriétés physiques intéressantes : ils peuvent être ferromagnétiques, ferroélectriques, piézoélectriques, supraconducteurs, semiconducteurs ou métalliques, ce qui permet d'envisager leur utilisation pour des applications variées. La proximité cristallographique de ces matériaux permet de les combiner entre eux de manière épitaxiale pour fabriquer des hétérostructures nouvelles aux propriétés physiques innovantes, ce qui permet d'envisager la réalisation de fonctionnalités particulièrement intéressantes pour différentes applications : Transistors à effet de champ (FET) ^[9], Mémoires volatiles (RAM) ^[10], systèmes Micro-Electro-Mécaniques (MEMS) ^[11], spintronique (spinFET), capteurs piézoélectriques ^[12]. Ces oxydes sont actuellement fabriqués sur substrat de STO, mais ces substrats sont incompatibles avec des applications industrielles du fait de leur qualité structurale médiocre et leur taille limitée.

En proposant un procédé permettant de faire croître du STO sur Si en 1998, R.A. McKee ^[13] a ouvert la voie à l'intégration de ces fonctionnalités sur Si et à leur combinaison avec les systèmes CMOS standard. L'étude de la croissance de ces oxydes sur Si constitue un domaine de recherche naissant et extrêmement prometteur suscitant l'intérêt d'un nombre croissant d'industriels et de laboratoires académiques.

I.2.2) III-V et Ge épitaxiés sur Si

L'intégration de semiconducteur III-V et Ge sur silicium est un enjeu majeur de l'hétéroépitaxie qui a donné lieu à de nombreuses recherches depuis plus de vingt ans. L'objectif de notre travail était d'explorer une nouvelle voie basée sur l'utilisation de couches tampons d'oxydes/Si pour réaliser cette intégration. En effet, un procédé fiable d'intégration de III-V et de Ge sur Si pourrait non seulement réaliser le lien entre les domaines de la micro-

et de l'optoélectronique, mais aussi ouvrir de nouvelles voies pour des applications en photovoltaïque. Dans cette section, nous présentons trois domaines d'applications importants qu'un procédé efficace de croissance épitaxiale de III-V et de Ge sur Si pourrait révolutionner :

- L'intégration de fonctionnalités optoélectroniques sur Si.
- Les cellules photovoltaïques.
- Les systèmes CMOS à base de matériaux de haute mobilité électronique.

I.2.2.a) Intégration de fonctionnalités optoélectroniques sur Si

Les semiconducteurs III-V (GaAs, InAs, InP)^[14] présentent un gap direct qui les rend incontournables pour les applications en optoélectronique. Plusieurs filières optoélectroniques basées sur ces matériaux se sont donc développées notamment dans les années 70 et 80. Les substrats III-V sont cependant relativement coûteux et de taille limitée. Le développement d'une filière III-V sur Si constituerait donc un avantage économique notoire. Par ailleurs, la miniaturisation des transistors dans les circuits intégrés, déjà évoquée plus haut, pose de nouveaux défis^[15] associés à la saturation en débit et à l'échauffement des interconnexions métalliques utilisées dans les procédés standard. Pour surmonter ce problème, le remplacement des interconnexions métalliques par des interconnexions optiques associé à des dispositifs optoélectroniques (LED^[16], laser et photodétecteur^[17]) basés sur des matériaux III-V a été proposée dans les années 80^[18]. Dans des puces contenant des interconnexions optiques, des circuits ou des composants sur le même substrat (Si) sont connectés par les guides optiques (Figure I.2). La réalisation de telles interconnexions optiques a stimulé les recherches visant à développer des procédés fiables d'intégration de III-V sur Si. Ces recherches seront décrites dans la suite.

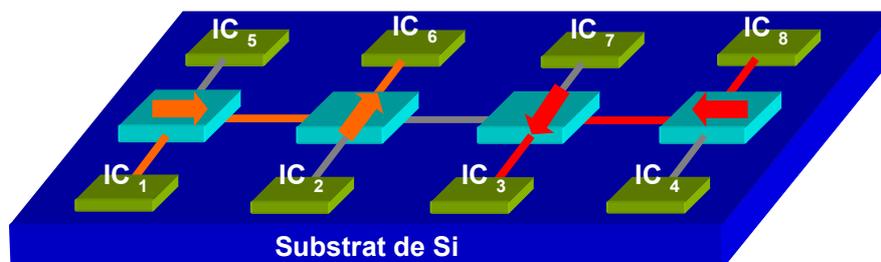


Figure I-2 : Description schématique de liens optiques à base de III-V intégrés sur Si

I.2.2.b) Les cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques les plus répandues sont constituées principalement de silicium et plus rarement d'autres semiconducteurs (CuInSe₂, CuInGaSe₂, CdTe, GaAs, etc.). Dans ce domaine d'application grand public, le coût de fabrication est un élément clé. Le rendement de conversion de cellules photovoltaïques basées sur différents matériaux est présenté sur la Figure I.3 [19]: le rendement typique de cellules solaires à base de Si est ~17%. Pour les cellules à base d'InP ou GaAs, il peut atteindre 25%, et même 41.6% pour des cellules de type multijonction [20]. Ce type de cellule domine le marché de niche spatial [21], mais est incompatible avec le marché « grand public » du fait de coûts de fabrication trop élevés. Un procédé d'intégration de semiconducteurs III-V sur Si permettrait de réduire sensiblement le coût de fabrication des cellules III-V, et constituerait une première étape vers des applications solaires grand public pour ces matériaux.

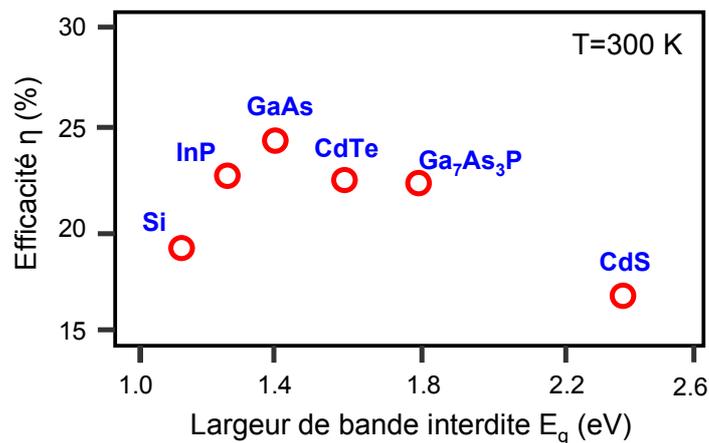


Figure I-3 : Rendement de conversion de cellules photovoltaïques basées sur différents matériaux

I.2.2.c) Les systèmes CMOS à base de matériaux à haute mobilité

Dans un transistor MOS, la puissance consommée P_{cosom} et le courant de l'état 'on' I_{on} s'écrivent [22] :

$$\text{Equation I-1 : } P_{cosom} = f \cdot C_{load} \cdot V_{DD}^2 + I_0 \cdot 10^{-V_{th}/S} \cdot V_{DD} + I_{fuit} \cdot V_{DD}$$

$$\text{Equation I-2 : } I_{on} = N(V_{DD}) \cdot v(V_{DD}) \approx C_g (V_{DD} - V_{th}) \cdot v(V_{DD})$$

où f est la fréquence d'opération, C_{load} est la capacité de charge, I_o est le courant de drain. V_{DD} est la tension de l'état 'on'. Quand la tension de grille V_G égale la tension de seuil V_{th} , S est la pente sous le seuil, I_{fuit} est le courant de fuite total, y compris le courant de fuite de grille et de jonction, N_{inv} est la concentration de porteur sur la surface induite, C_g est la capacité de grille, et v est la vitesse effective.

D'après l'Equation I.1, la réalisation de MOSFET à faible consommation requiert des petites valeurs de V_{DD} , S et I_{fuit} et des grandes valeurs de V_{th} . Ces conditions sont contradictoires avec l'obtention de fortes valeurs de I_{on} . Pour les applications CMOS, l'utilisation de canaux de haute mobilité permet d'améliorer remarquablement le compromis entre I_{on} et P_{cosom} . Le tableau I.1 donne la mobilité des porteurs de charge, les énergies de bande interdite et les affinités électroniques de Si, Ge et des III-V. Les semiconducteurs III-V et Ge se révèlent potentiellement très intéressants pour les canaux des MOSFET par rapport au Si du fait de la forte mobilité des porteurs de charge dans ces matériaux, qui permet d'avoir le même I_{on} mais utilisant un V_{DD} plus petit ou un T_{ox} plus grand, ce qui conduit à une forte réduction de la puissance consommée d'après l'Equation I.2. Par ailleurs, le GaAs et InP, du fait de leur énergie de bande interdite supérieure à celle du Si, permettent d'améliorer le I_{on} sans augmenter le courant de fuite I_{off} .

	Si	Ge	GaAs	InSb	InP
Largeur de bande interdite E_g (eV)	1.12	0.66	1.42	0.17	1.35
Affinité électronique χ (eV)	4.0	4.05	4.07	4.59	4.38
Mobilité des trous μ_t (cm ² /Vs)	450	1900	400	1250	150
Mobilité des électrons μ_e (cm ² /Vs)	1500	3900	8500	80000	4600

Tableau I-1 : Caractéristiques de matériaux alternatifs pour le canal de MOSFET et comparaison avec le silicium^[23]

I.3) Défis de l'épitaxie de III-V ou de Ge sur Si

I.3.1) Désaccord de maille

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'épitaxie de matériaux III-V et de Ge sur Si ouvre de nouvelles perspectives très prometteuses pour l'industrie des semiconducteurs. La difficulté majeure associée à l'épitaxie de III-V sur Si est liée au fort désaccord de maille entre ces matériaux, qui est défini par :

Equation I-3 :

$$\alpha = \frac{a_m - a_{sub}}{a_{sub}}$$

où a_{mat} et a_{sub} sont les paramètres de maille respectifs du matériau épitaxié et du substrat. Les désaccords de maille entre les différents III-V ou Ge et le Si sont de l'ordre de 4% à 8%, ainsi l'épitaxie directe III-V ou Ge sur Si conduit à la formation de dislocations de forte densité dans la couche épitaxiée. Par exemple, dans le cas d'une croissance de GaAs sur Si, la densité moyenne de dislocations émergentes dans la couche GaAs est de l'ordre de 10^9 cm^{-2} (Fig.I.3), ce qui dégrade très fortement ses propriétés électroniques. Notons que les dislocations constituent des centres de recombinaisons non radiatives et dégradent la qualité optique des matériaux. Elles peuvent aussi faciliter la diffusion d'impuretés et conduire à la formation d'un dopage non intentionnel des structures [24].

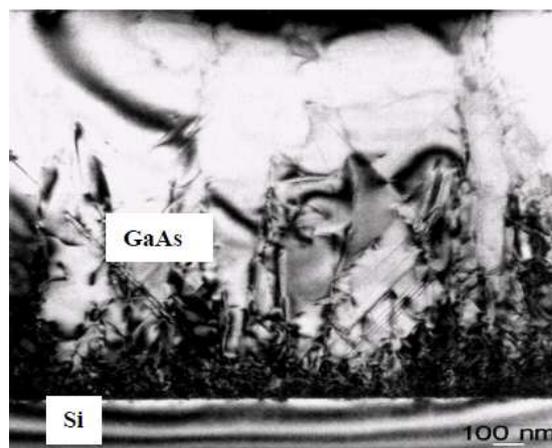


Figure I-4 : Image TEM d'une couche de GaAs épitaxiée sur Si [25]

I.3.2) Parois d'inversion

Un autre défi lié à l'épitaxie des matériaux III-V sur Si est la formation de parois d'inversion. Plaçons nous dans le cas III-V/Si, au moment de l'épitaxie, les atomes III et V peuvent indifféremment former des liaisons avec les atomes Si. Si les atomes III et V arrivent simultanément sur la surface de silicium, il peut y avoir des zones dont la première couche est formée par des liaisons III-Si et d'autres zones dont la première couche est formée par des liaisons V-Si. Comme illustré sur la Figure I.5, lorsque de telles zones se rejoignent, il y a de formation de «mauvaises liaisons» III-III et V-V. Les plans formés par ces mauvaises liaisons sont appelés parois d'inversion ^[26].

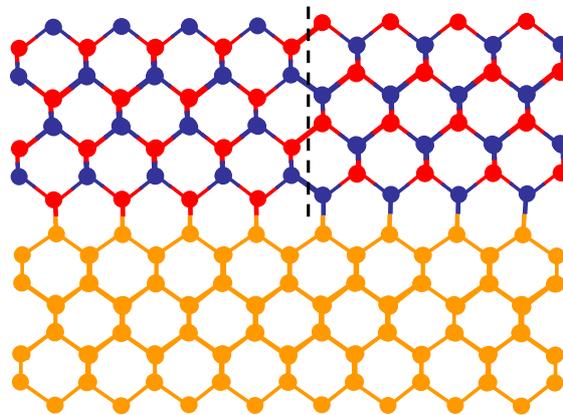


Figure I-5 : Formation d'une paroi d'inversion sur une surface atomiquement plane

Les parois d'inversion délimitent des domaines d'inversion. Dans chaque domaine, le III-V prend sa structure blende de zinc, mais d'un domaine à l'autre, qui lui est adjacent, la structure cristalline tourne de 90° (Figure I.6). Cette rupture de la symétrie du réseau de III-V conduit à une dégradation de la qualité électrique et optique du matériau ^[27].

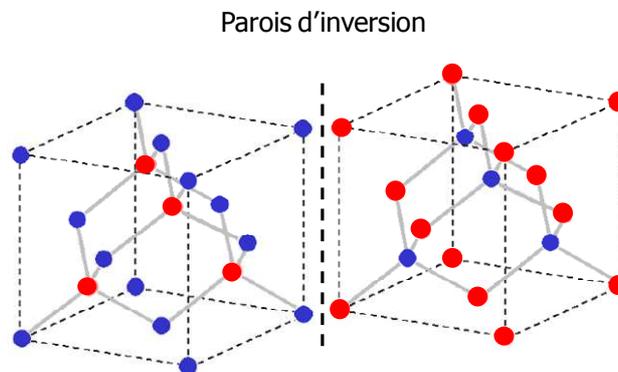


Figure I-6 : Deux orientations possibles du cristal III-V. En bleu les atomes III et en rouge les atomes V

Une « mauvaise » liaison III-III dans un réseau III-V se comporte comme un centre accepteur, et une liaison V-V se comporte comme un centre donneur. Les parois jouent le rôle de pièges et de centres de recombinaisons non radiatives pour les porteurs.

Les parois d'inversion peuvent aussi apparaître au niveau d'une marche monoatomique. Le saut d'une couche atomique du Si à une autre fait passer les atomes du III-V d'un sous-réseau à l'autre (Figure I.7), ce qui aboutit à la formation d'une paroi d'inversion.

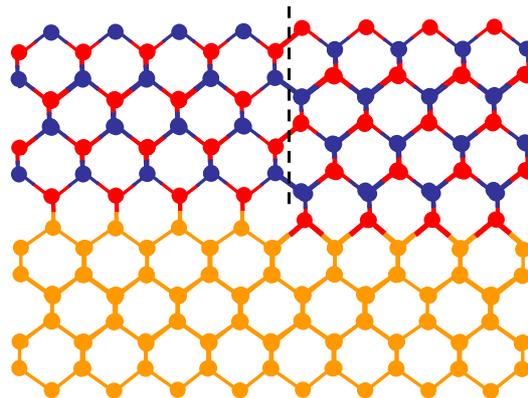


Figure I-7 : Formation d'une paroi d'inversion au niveau d'une marche atomique

I.3.3) Dilatation thermique

Les semiconducteurs et le Si ont des coefficients de dilatation thermique très différents : à la température ambiante, $\alpha_{\text{GaAs}} = 6.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{InP}} = 4.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{Si}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

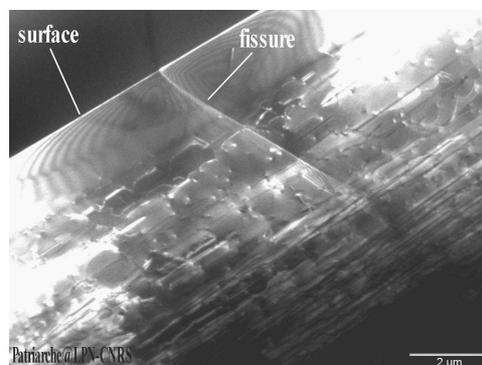


Figure I-8 : Coupe transversale au MET d'un pseudo-substrat graduel de Ge/SiGe/Si désorienté : présence de fissures dans la couche de Ge et la couche graduelle de SiGe.

Après l'épitaxie, pendant la descente en température de la température de croissance à la température ambiante, les III-V vont se contracter plus vite que le substrat de Si. La couche de III-V va ainsi subir une déformation en tension ^[28,29] qui peut conduire à la formation de fissures, comme il est montré à la Figure I.8.

I.4) Etat de l'art de l'intégration de III-V et de Ge sur Si

Après avoir décrit les applications de l'intégration de III-V et de Ge sur Si en début de chapitre, nous avons détaillé les difficultés de l'épitaxie de III-V et Ge sur Si (forte densité de dislocation, présence des parois d'inversion dans la couche épitaxiée). Dans cette section, nous présentons différentes stratégies développées au cours des 20 dernières pour contourner ces difficultés.

I.4.1) Epitaxie directe de III-V sur Si

Nous examinons ici le cas de l'épitaxie directe de III-V et de Ge sur Si. Nous présentons les différentes méthodes employées jusqu'à maintenant pour réduire la densité de défauts dans de telles couches :

- Utilisation de substrats désorientés.
- Stratégie de recuits.
- Insertion d'un superréseau.

I.4.1.a) Désorientation du substrat

La déformation engendrée par les dislocations peut être représentée par le vecteur de Burgers \vec{b} , caractéristique des dislocations. Comme il est montré sur la Fig.I.8, le vecteur de Burgers de dislocations type I (Fig.I.9(a)) est parallèle à la surface alors que les dislocations type II (Fig.I.9(b)) possèdent un vecteur de Burger qui fait un angle de 45° par rapport à la surface. En comparant les deux types de dislocations, on peut remarquer que :

- Les dislocations de type I permettent d'accommoder plus efficacement les désaccords de maille.
- Les dislocations de type I sont confinées à l'interface, tandis que les dislocations de type II se propagent dans le matériau déposé.

Par conséquent, les dislocations de type I sont relativement plus favorables pour le matériau déposé par rapport à celles de type II.

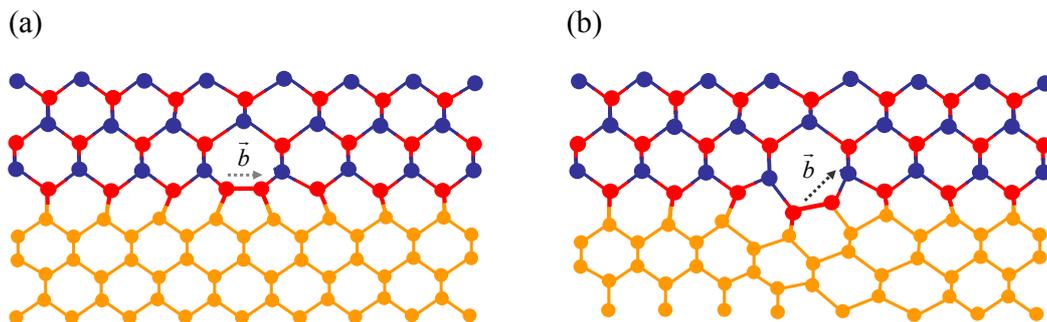


Figure I-9 : Dislocations de type I (a) et type II (b)

Fischer et Otsuka ^[30, 31] ont montré que la désorientation du substrat privilégiait la formation de dislocations de type I lors d'une croissance GaAs sur Si (diminution d'un facteur 5 du nombre de dislocations de type II sur une surface désorientée de 4°). Ils supposent que la nucléation des dislocations de type I est favorisée par la présence de marches atomiques, qui sont plus denses à la surface d'un substrat désorienté. Ainsi, la désorientation du substrat permet de réduire le nombre de dislocations émergentes.

I.4.1.b) Recombinaison des défauts dans des couches épaisses

Pendant l'épitaxie de III-V et Ge sur Si, les dislocations peuvent se recombinaison selon deux mécanismes :

- **Coalescence.** Selon la loi de Frank, pendant la croissance, les dislocations de type II peuvent se rencontrer et se transformer en une dislocation de type I.

- **Annihilation.** Elle est engendrée par la déflexion de dislocations produite lorsque les dislocations sont dispersées par des défauts ponctuels ou par une tension locale dans le cristal.

Il a été montré que dans les zones où la densité de dislocations est forte, le mécanisme de coalescence des dislocations prédomine. Par contre, dans les zones où la densité de dislocation est faible, le mécanisme d'annihilation domine. Afin d'obtenir une couche III-V ou Ge avec une faible densité de dislocations ($<10^6 \text{ cm}^{-2}$), une grande épaisseur déposée est nécessaire. Dans le cas d'une croissance de GaAs sur Si, pour atteindre une densité de dislocation de $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$, il faut 180 μm de GaAs épitaxié sur Si ^[32]. Cette très grande épaisseur rend telle stratégie de suppression des défauts peu viable.

I.4.1.c) Recuit

Le traitement thermique pendant ou après la croissance de matériaux est une des manières les plus répandues pour diminuer les dislocations émergentes. En effet, lors de recuit à haute température, la mobilité des dislocations augmente et rend les mécanismes d'annihilation des dislocations plus efficaces. Pour cela, les deux principales techniques de recuit utilisées sont : le recuit rapide ^[33] (PGA) et le recuit in-situ cyclique ^[34, 35] (TCA). Le PGA est réalisé via l'utilisation de fours à recuit rapide (quelques secondes) à des températures voisines de 900°C à 1000 °C, cette technique est moins efficace par rapport à la technique TCA. L'effet du recuit TCA dépend du nombre de cycles et il a été montré que dans le cas du GaAs sur Si, la densité de dislocations peut diminuer jusqu'à $\sim 2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ pour 13 cycles de recuit.

I.4.1.d) Insertion de superréseaux contraints

L'insertion d'une couche contrainte, telle qu'un super-réseau sur le matériau déposé, permet de diminuer efficacement la densité de dislocations émergentes. En effet, une dislocation dans un champ de contrainte subit une force, dite de Peach-Koehler. Si la contrainte est compressive, la force est répulsive, et déplace la dislocation loin de la source de la contrainte. Autrement dit, l'insertion d'un super-réseau contraint sur un matériau III-V

déposé va créer une contrainte qui va « courber » les dislocations pour les confiner sous les couches contraintes afin que celles-ci puissent s'annihiler deux à deux, tel qu'illustré sur la Figure I.10. Dans le cas d'une épitaxie GaAs sur Si, les super-réseaux InGaAs/GaAs, GaAs/GaAsP^[36, 37, 38, 39] sont souvent utilisés comme des superréseaux intermédiaires. Cela conduit à une densité de dislocations émergentes de l'ordre 10^6 cm^{-2} . Dans le cas du système InP/Si, le super-réseau InP/InAsP^[40] est souvent employé, la densité de dislocation obtenue est de l'ordre de $1 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

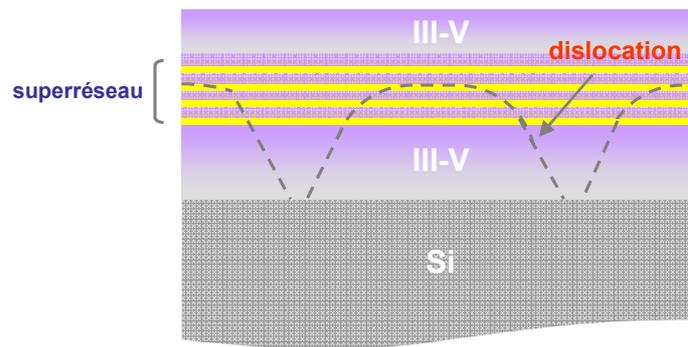


Figure I-10 : Illustration de l'effet de la contrainte créée par un superréseau sur des dislocations

I.4.2) Pseudosubstrats de Ge/Si

L'industrie de la microélectronique a développé des procédés permettant d'obtenir des couches de Ge monocristallin relaxé sur Si contenant des densités de dislocations émergentes faibles ($\sim 2.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$)^[41]. De plus, le paramètre de maille de Ge est proche de celui du GaAs ($a = 0.09\%$), donc l'utilisation de pseudosubstrats de Ge/Si a été étudiée pour la reprise de croissance de GaAs.

Des pseudosubstrats de Ge/Si ont été initialement utilisés par Shinoda^[42] en 1983, pour réaliser une diode électroluminescente (DEL) à base d'une jonction p-n de GaAs épitaxiée par EPVOM sur substrat de silicium via une couche tampon de Ge polycristallin. Un an plus tard, le groupe de Fletcher^[43] réalise une DEL à base d'une jonction p-n de GaAs sur une couche tampon de Ge monocristallin épitaxiée sur Si. En 1984, le groupe de Windhorn^[44] a réalisé un laser sur Ge/Si à base d'un puits quantique d' $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}/\text{Al}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{As}$ à la

longueur d'onde de 782 nm. Par la suite, le groupe de E.A. Fitzgerald ^[45, 46] s'est efforcé d'étudier cette stratégie.

La principale limitation de cette technique consiste en la formation de parois d'inversion dans le GaAs épitaxié sur Ge/Si. L'utilisation de substrats désorientés permet de contourner cette difficulté, mais peut être incompatible avec certaines applications en microélectronique.

I.4.3) Technologie du collage direct

La technologie du collage consiste à mettre en contact deux matériaux parfaitement polis, plats et propres pour les relier mécaniquement à la température ambiante grâce aux forces de Van Der Waals. Le physicien hollandais Johannes Diderik van der Waals fut le premier à introduire et modéliser ces forces en 1873. Puis, dès 1970, Toshiba ^[47] et IBM ^[48] introduisent cette technologie pour la fabrication de substrat Si de forte épaisseur ou la fabrication de substrats SOI (Silicium sur Isolant). Par la suite, les technologies à base de collage ont été diversifiées : « solder bonding », « lift off », « spin on glass » ^[49, 50, 51, 52]. Ils ont été améliorés pour l'intégration de composants optoélectroniques à base de III-V ou Ge sur Si.

De toutes les technologies du collage direct, la technologie Smart Cut TM présente des avantages économiques et techniques, notamment car elle permet de réaliser le report d'une couche ultra fine (qqn nm à qqn μ m) sur un substrat avec un contrôle d'épaisseur et de qualité inégalé.

La technologie Smart Cut TM consiste en 4 étapes (Figure I.11) :

- Etape 1 : Implantation d'hydrogène dans le substrat de III-V ou Ge déjà capé par une couche diélectrique.
- Etape 2 : Les deux substrats sont nettoyés puis liés et collés ensemble.

- Etape 3 : Séparation au niveau de la zone implanté. Cette “séparation” est très souvent réalisée à l'aide d'un recuit thermique. Pendant le recuit (200°C-700°C), le substrat implanté se fend en 2 parties le long des microfissures induites par les ions hydrogènes implantés : une couche fine reste collée avec le substrat de Si, donnant lieu à la structure III-V ou Ge/Isolant/Si, et le reste du substrat III-V ou Ge, qui devient un nouveau substrat et peut être utilisé recyclé, ce qui est, souvent, économiquement très intéressant.
- Etape 4 : Lissage de la surface fendue, afin de diminuer la rugosité de la surface.

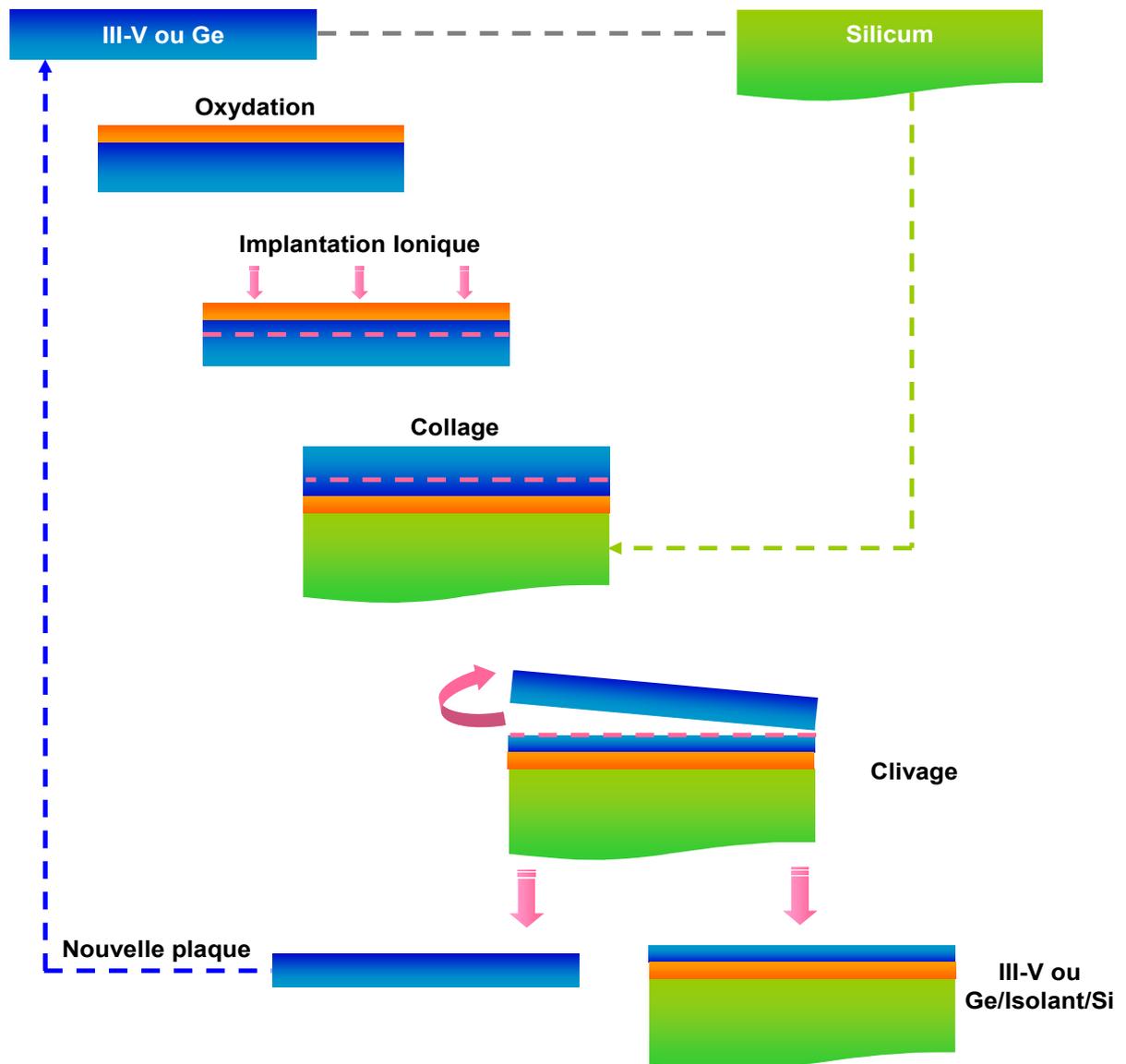


Figure I-11 : Les 4 étapes de la technologie 'smart-cut'

Les technologies de type collage permettent d'obtenir des qualités de couches reportées équivalentes à celles obtenues par croissance sur substrat III-V. Elles sont cependant limitées par leur coût élevée, leur complexité, et par le fait qu'elles ne permettent pas de traitement « pleine plaque » de substrats de Si de grande taille, étant limité par la taille générale plus petite du substrat en III-V ou Ge.

I.4.4) Fabrication de GeOI par condensation

La méthode de fabrication de GeOI par condensation a été proposée par Tezuka ^[53] en 2001. Elle se décompose en 3 étapes (Fig.I.12) : la structure de départ est une couche de $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ épitaxiée avec une faible composition de Ge, par exemple $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$, déposée sur un substrat SOI, élaboré par des technique du collage directe. Du fait du très léger désaccord de maille, cette couche est contrainte sur SOI. Puis, en effectuant une oxydation sélective du Si de la couche $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}$ à 900°C - 1050°C , l'épaisseur de SiGe diminue du fait de la consommation du Si pour former de la silice alors que le Ge diffuse dans la couche de SiGe jusqu'à la silice du substrat de SOI. En retirant la couche de SiO_2 formée par oxydation du Si de la couche de SiGe, on obtient une structure de type GeOI.

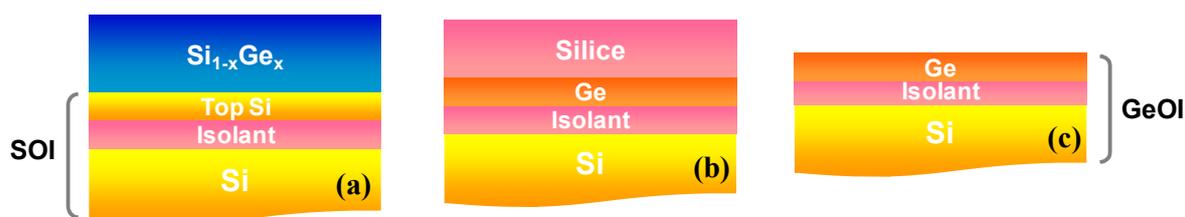


Figure I-12 : Fabrication de GeOI par condensation

L'avantage principal de cette technique est qu'elle permet de réaliser des structures locales à base de Ge ou SiGe sur le substrat SOI avec une précision nanométrique. Cependant, c'est une technologie très sensible aux paramètres initiaux (épaisseur de la couche de Si du SOI, quantité de Ge dans le SiGe et épaisseur de la couche SiGe notamment). En plus, pendant la condensation de Ge, des macles ^[54] ou des fautes d'empilement ^[55] peuvent se former dans la couche de Ge, probablement liés à la relaxation des contraintes.

1.5) Epitaxie de III-V et de Ge sur Si via une couche tampon d'oxyde

I.5.1) Contexte

Dans la section précédente, nous avons exposé les défis relatifs à l'intégration de III-V et de Ge sur Si ainsi que les principales stratégies envisagées jusqu'à maintenant pour les surmonter. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons étudié une stratégie visant à utiliser une couche tampon cristalline d'oxyde épitaxiée sur silicium pour l'intégration monolithique de semiconducteurs III-V et Ge sur Si. Ce choix fait suite aux études pionnières et controversées menées dans les années 2000 par Motorola [56]. Cette équipe a démontré qu'il était possible d'intégrer des MESFET à base de GaAs sur Si en utilisant un buffer de STO. Il a notamment été démontré que les performances de MESFET fabriqué sur STO/Si (Fig.I.13(b)) sont comparables avec celles de MESFET directement fabriqué sur GaAs. Cependant, Motorola n'a jamais publié aucun résultat matériau éclairant ce résultat a priori surprenant et prometteur. Une analyse fine des brevets déposés par cette équipe [57, 58] tend à indiquer que l'idée de Motorola reposait sur une vision classique de type croissance contrainte, dans laquelle la dilatation d'une couche de silice a l'interface entre le STO et le Si permet d'ajuster le paramètre de maille du STO à celui du GaAs. Ceci peut expliquer pourquoi aucune croissance de l'InP ou de l'InAs sur STO/Si n'a été tentée. Motorola a cessé toutes recherches sur cette thématique en 2004, résultat probable d'une communication excessivement hâtive et optimiste de leurs résultats.

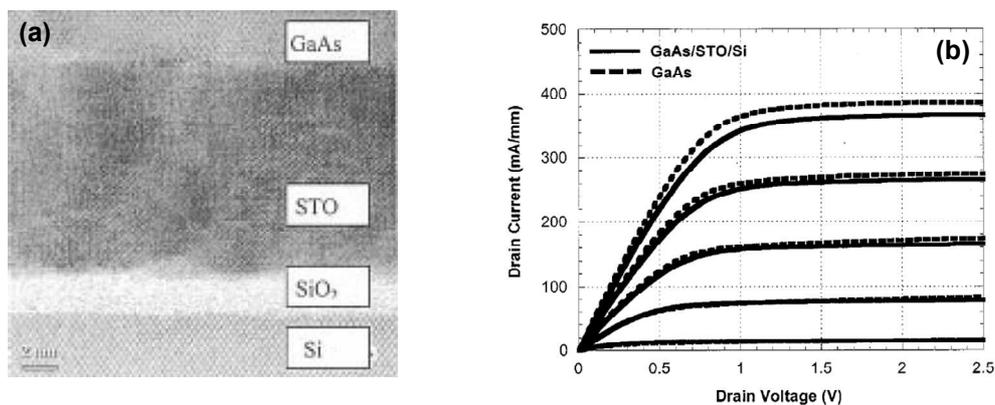


Figure I-13 : (a) Image TEM d'un transistor GaAs épitaxié sur STO/Si (b) Mesure I-V sur des MESFET $0.7\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ [56]

Dans ce contexte, l'objectif global de ce travail est de comprendre d'un point de vue matériau la croissance de semiconducteurs III-V (et notamment d'InP) sur STO/Si et sur Gd₂O₃/Si, et d'évaluer le potentiel de ces systèmes pour l'intégration monolithique de semiconducteurs III-V sur silicium.

Nous présentons dans cette section quelques éléments d'état de l'art concernant la croissance d'oxydes cristallins sur Si et de III-V ou Ge sur oxyde/Si.

I.5.2) Etat de l'art des oxydes épitaxiés sur silicium

Les recherches sur les oxydes cristallins épitaxiés sur silicium se sont fortement développées à partir de 1998, dans le contexte de la recherche de nouveaux oxydes de grille high- κ pour les futures technologies CMOS et aussi suite aux travaux de McKee^[13] (Oak Ridge National Laboratory) qui a démontré qu'il était possible d'épitaxier directement SrTiO₃ sur Si(001) grâce à une ingénierie d'interface appropriée. Motorola^[59] s'est alors fait le champion de cette approche pendant les années 1999-2002 en reprenant le procédé d'Oak Ridge. Depuis, les recherches sur les oxydes épitaxiés ont été développées par nombre d'équipes au niveau international.

Parmi les principaux acteurs de ces recherches, on peut citer les travaux de l'IHP^[60] en Allemagne sur le développement des filières Pr₂O₃ et Y₂O₃/Si(111) et ceux de l'équipe d'Osten^[61], en Allemagne également, concernant la croissance de Gd₂O₃/Si(001) et (111). L'équipe de Demokritos^[62] en Grèce étudie également la croissance de Y₂O₃ sur Si(001) et sur Si(111). IBM Zürich^[63] et Motorola^[64] continuent à optimiser le système SrTiO₃ épitaxié sur Si(001) ont mis au point la croissance de (Ba,Sr)TiO₃/Si(001) et de (Ba,Sr)HfO₃/Si(001). Au Japon le groupe d'Ishida^[65] étudie l'épitaxie à haute température d'Al₂O₃ sur Si(111). Aux Etats-Unis, le groupe le plus actif est celui de PennState^[66], qui a notamment présenté des résultats très intéressants sur la croissance de LaScO₃ sur Si(111).

I.5.3) Croissance de III-V et de Ge sur oxyde/Si

I.5.3.a) Etat de l'art international

Depuis les études pionnières de Motorola mentionnées plus haut, le groupe Demokritos^[67] en Grèce, collaborant avec IBM Zurich, a travaillé sur l'intégration de Ge(001) sur Si(001) en utilisant un tampon d'oxyde SrHfO₃ (SHO). L'ingénierie de dépôt est divisée en 2 étapes : le Ge est initialement épitaxié à 610°C sur SrHfO₃/Si, conduisant à la formation d'îlots Ge suivant le mode Vollmer-Weber (Fig.I.14(a)-(b)). Ensuite, la croissance de Ge est poursuivie à 350°C et une couche 2D est obtenue par coalescence des îlots (Fig.1.14(c)). La couche présente une rugosité RMS de 1.6 nm pour une surface de 4×4 μm. L'équipe de Thomas Schroeder^[68, 69, 70] à l'IHP-Francfort (Allemagne), avec laquelle nous collaborons activement, étudie de la même manière l'intégration monolithique de Ge (111) sur (Y,Pr)₂O₃(111)/Si(111) (Fig.I.14(d)-(f)).

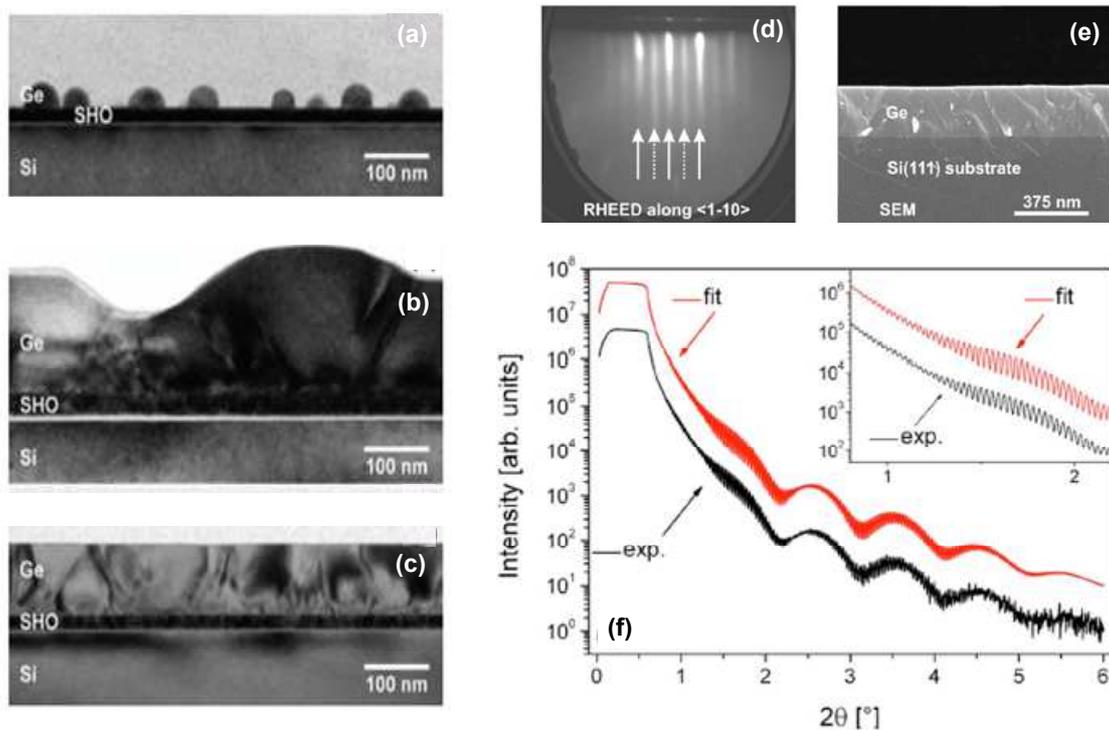


Figure I-14 : (a)-(c) Image TEM en coupe tranverse de Ge épitaxié sur SHO^[67] (d)-(f)^[71] : Image RHEED le long d'azimut [1-10], Image MEB et mesures de réflectivité des rayons X sur des couches de Ge épitaxié sur Pr₂O₃/Si(111)

I.5.3.b) Etat de l'art à l'INL au début de la thèse

L'ensemble des études présentées dans la suite ont été réalisées à l'INL, qui est un des laboratoires leader sur l'épitaxie d'oxydes sur Si au plan international. Une thématique majeure de l'INL est l'intégration de ces oxydes comme diélectriques de grille pour les futurs MOSFET sub-22nm pour lesquels des EOT inférieurs à 0.5nm sont requis.

L'INL maîtrise au premier ordre l'épitaxie de différents oxydes sur silicium par jet moléculaire et notamment des composés de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ [72], l' Al_2O_3 (phase γ) [73] et le Gd_2O_3 [74]. Pour l'intégration de III-V/oxyde/Si, nous avons identifié deux buffers d'oxydes/Si particulièrement intéressants : $SrTiO_3/Si$ [75] et Gd_2O_3/Si [76]. Ces deux oxydes épitaxiés montrent une excellente cristallinité et une bonne qualité de surface (Fig.I.15).

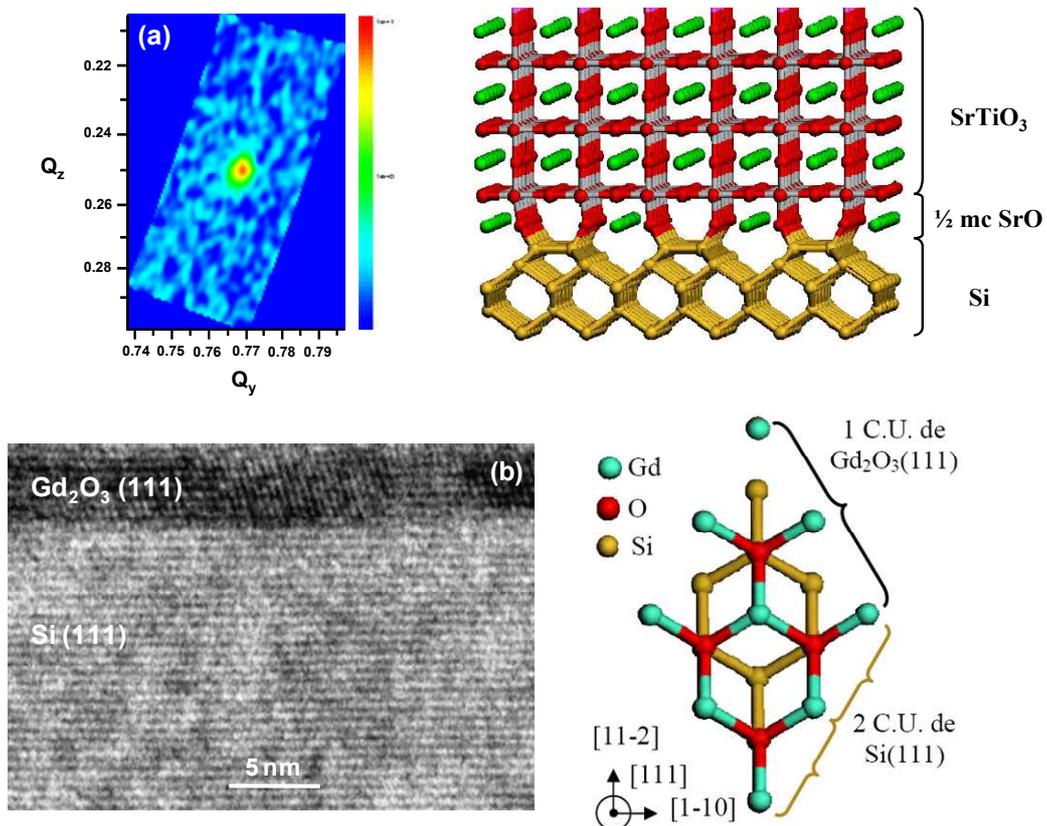


Figure I-15 : (a) Cartographie de l'espace réciproque relevée par diffractions de rayons X sur une couche de 50nm STO sur Si(001) et représentation schématique de la relation d'épitaxie entre les matériaux (b) Image TEM en coupe transverse d'une hétérostructure Gd₂O₃/Si(111) et la relation d'épitaxie associée.

Au début de cette thèse, l'INL avait mené des études préliminaires sur le système InP/STO(001)^[77]. Il avait notamment été observé que l'InP forme directement des îlots 3D sur STO aux premiers stades de croissance, indiquant un mode de croissance de type Volmer-Weber. Par ailleurs, l'InP peut croître selon la direction [111] sur STO(001), et prend son paramètre de maille massif dès que la croissance commence.

I.6) Synthèse et positionnement de thèse

Cette thèse est financée par la région Rhône-Alpes dans un cadre de projet IMOX du Cluster Micronano 2007. Son objectif général est, comme décrit plus haut, d'explorer la voie consistant à utiliser des couches tampon d'oxydes cristallins pour intégrer des hétérostructures à base de semiconducteurs III-V et Ge sur Si, et ce, en mettant en œuvre deux volets complémentaires :

Le premier volet est l'étude des premiers stades de la croissance et de l'effet de l'hétérogénéité chimique et cristallographique entre semiconducteur et oxyde sur la croissance épitaxiale. Nous avons débuté et centré notre travail sur les systèmes InP/STO/Si(001), InP/Gd₂O₃/Si(111) et GaAs/STO/Si(001)

Le second volet a consisté à optimiser la qualité cristalline de couches semiconductrices épitaxiées sur oxyde/Si, et d'évaluer leurs propriétés structurales et optoélectroniques en regardant des applications visées.

Chapitre II: Principe et technique de l'épitaxie des systèmes semiconducteur/oxyde

CHAPITRE II : Principe et technique de l'épitaxie des systèmes semiconducteur/oxyde.....33

II.1) Introduction.....35

II.2) Physique de la croissance épitaxiale.....35

II.2.1) Considérations thermodynamiques	35
II.2.1.a) Définition des paramètres	35
II.2.1.a.i) Sursaturation	35
II.2.1.a.ii) Energie de surface et d'interface, énergie d'adhésion	36
II.2.1.a.iii) Désaccord paramétrique et énergie élastique	37
II.2.1.a.iii) Coût de formation d'un réseau de dislocations	38
II.2.1.b) Enthalpie libre de condensation, volume critique	39
II.2.1.b.i) Enthalpie libre de condensation	39
II.2.1.b.ii) Volume critique	40
II.2.1.c) Position du problème pour des îlots sphériques	41
II.2.1.d) Accommodation du désaccord paramétrique au moment de la germination	46
II.2.1.d.i) Calcul des volumes critiques	46
II.2.1.d.ii) Accommodation et hétérogénéité cristallographique et chimique	48
II.2.2) Aspects cinétiques de la croissance	51
II.2.2.a) Processus atomique	51
II.2.2.b) Equations d'évolution du système	53

II.3) Techniques expérimentales.....55

II.3.1) L'épitaxie par jet moléculaire	55
II.3.2) La diffraction RHEED	58
II.3.2.a) Principe	58
II.3.2.b) Théorie de la formation d'un diagramme RHEED	59
II.3.2.b.i) Réseau réciproque	59
II.3.2.b.ii) Sphère Ewald : cas du RHEED	59
II.3.2.c) Informations données par RHEED	60
II.3.2.c.i) Cristallinité	60
II.3.2.c.ii) Mode de croissance	60
II.3.2.c.iii) Reconstruction de surface et paramètre de maille	61
II.3.2.c.iv) Vitesse de croissance	62
II.3.3) Autres techniques de caractérisation	63

II.4) Conclusion.....63

II.1) Introduction

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans une première partie, nous décrivons les principes de base de l'hétéroépitaxie et notamment de la thermodynamique de la germination, vue comme un phénomène de condensation d'une phase gazeuse sur un substrat. Dans une deuxième partie nous présentons brièvement les différentes techniques expérimentales de croissance et de caractérisations structurales utilisées dans le cadre de cette thèse.

II.2) Physique de la croissance épitaxiale

II.2.1) Considérations thermodynamiques

Aux tous premiers stades de la croissance, lorsque la surface du substrat est encore nue, l'épitaxie est assimilée à un processus de condensation des espèces présentes en phase gazeuse sur le substrat. Les modèles décrivant les processus thermodynamiques mis en œuvre lors des premiers stades de la croissance sont donc dérivés des modèles décrivant la condensation d'un gaz sur une surface ^[78]. Ils supposent en particulier que la surface soit homogène et ne contienne pas de sites préférentiels de germination, ils ne sont donc pas adaptés à la description de la croissance par avancée de marches (voir *Section II.2.2.a*).

II.2.1.a) Définition des paramètres

II.2.1.a.i) Sursaturation

La sursaturation S ^[79] quantifie l'excès d'un élément à déposer à l'interface de croissance. C'est la force motrice de l'épitaxie. Elle est définie pour chaque constituant de la phase solide (matériau épitaxié) par :

Equation II-1 :

$$S = P/P_e$$

où P est la pression partielle de l'élément considéré dans la phase gazeuse ou sa composition en phase liquide. P_e est la pression de vapeur saturante de cet élément. A la température de croissance, elle est donnée par ^[80] :

Equation II-2 :
$$P_e = (2\pi \cdot m)^{3/2} v^3 (kT)^{-1/2} \exp\left(-\frac{L_0}{kT}\right)$$

où m est la masse atomique de l'élément, v la fréquence de vibration du réseau solide (de l'ordre de 10^{-12} s^{-1}) [81], k la constante de Boltzmann, T la température du substrat et L_0 l'énergie de sublimation de l'élément dans la phase solide. La différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ à l'interface de croissance est donnée par :

Equation II-3 :
$$\Delta\mu = kT \ln S$$

$\Delta\mu$ doit être positif pour que la croissance ait lieu.

II.2.1.a.ii) Energie de surface et d'interface, énergie d'adhésion

L'énergie de surface est définie comme la moitié du travail à fournir pour cliver un morceau massif d'un matériau. Sur la Fig.II.1, elle est donnée par la différence $(E_2-E_1)/2$.

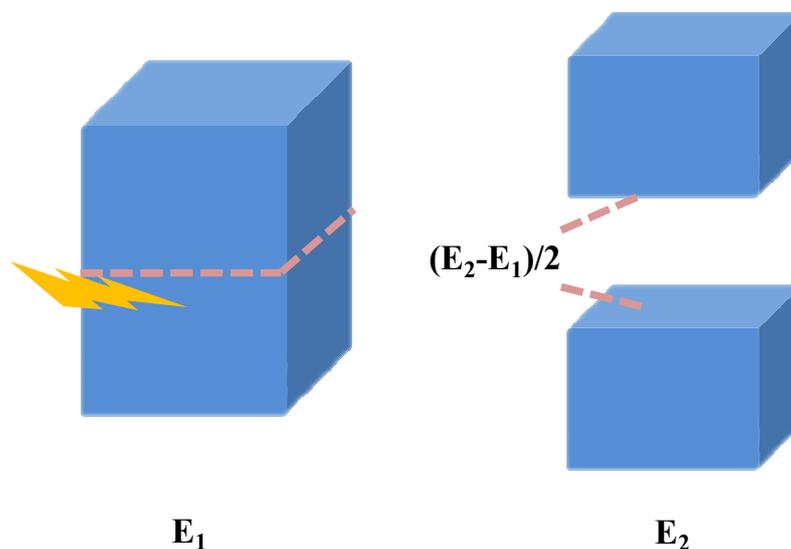


Figure II-1 : Création de deux surfaces par clivage. L'énergie de surface γ_{surf} est donnée par $\gamma_{surf}=(E_2-E_1)/2$, et tient compte d'éventuels mécanismes de relaxation de surface (reconstructions).

L'énergie d'interface est définie comme suit [82] : on considère deux cristaux semi-infinis, A (substrat) et B (couche). On les clive tous les deux, puis on met en contact les deux moitiés de B avec les deux moitiés de A sur une surface Σ . Le bilan énergétique du processus

peut s'écrire :

$$\text{Equation II-4 :} \quad 2U_i = 2U_A + 2U_B - 2U_{AB}$$

Où U_A et U_B sont les énergies de surfaces des matériaux A et B qu'on crée, $-2U_{AB}$ représente le travail gagné lors de la mise en contact des matériaux (par réarrangement des liaisons chimiques (reconstruction d'interface) par exemple). On a ainsi créé deux interfaces, chacune de surface Σ . L'énergie d'interface γ_{AB} est égale à $U_i/2\Sigma$, par définition :

$$\text{Equation II-5 :} \quad \gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta$$

où $\gamma_A = U_A/\Sigma$ et $\gamma_B = U_B/\Sigma$ sont les énergies de surface des matériaux A et B (voir la Fig.II.1), et $\beta = U_{AB}/\Sigma$ est l'énergie d'adhésion. La relation 5 est connue sous le nom d'équation de Dupré ^[83]. L'énergie d'adhésion β représente le travail nécessaire pour rompre l'interface entre A et B. Si $\beta > 0$, alors la croissance aura lieu spontanément. Dans le cas contraire, l'épitaxie est impossible.

II.2.1.a.iii) Désaccord paramétrique et énergie élastique

Un système de matériaux désaccordés est caractérisé par le désaccord paramétrique m , défini par :

$$\text{Equation II-6 :} \quad m = \frac{a_m - a_s}{a_s}$$

où a_m est le paramètre de maille du matériau épitaxié, et a_s celui du substrat. Si la croissance est initialement contrainte, le matériau épitaxié adopte dans un premier temps le paramètre de maille du substrat dans le plan de croissance, et subit donc une déformation élastique (quadratique dans le cas des matériaux à maille cubique), à laquelle est associée une énergie élastique. Dans le cas d'une couche bidimensionnelle de dimensions latérales (dans le plan de croissance) infinies, l'énergie élastique stockée dans le matériau par unité de volume est donnée par :

$$\text{Equation II-7 :} \quad E_{el} = \frac{Y_A}{1-\nu_A} m^2 = \epsilon m^2$$

où Y_A et ν_A sont respectivement le module d'Young et le coefficient de poisson du matériau épitaxié. Dans le cas d'un îlot de dimensions latérales finies, la présence de surfaces libres non parallèles à la surface du substrat permet de relaxer une partie de l'énergie élastique stockée (le paramètre de maille du matériau varie localement, notamment à proximité de ces surfaces libres, pour s'approcher de sa valeur dans le matériau massif). Cet effet conduit à une réduction de l'énergie élastique stockée. D'une manière générale pour un germe contraint de dimensions latérales finies, l'énergie élastique stockée s'écrit :

Equation II-8 :
$$E_{el} = \epsilon m^2 R$$

où R décrit la relaxation par les surfaces libres. Le coefficient R a été calculé par des méthodes numériques (éléments finis notamment) pour différentes formes d'îlots non-enterrés et pour différents matériaux [84, 85]. L'évolution de R en fonction du rapport d'aspect p prend généralement la forme :

Equation II-9 :
$$R = 1 - e^{-2k/p}$$

où k dépend de la géométrie de l'îlots. Les valeurs $k=0.082$ pour des îlots en forme de calotte sphérique, et $k=0.073$ pour des îlots cylindriques sont par exemple calculées dans la Ref [84].

II.2.1.a.iii) Coût de formation d'un réseau de dislocations

Le coût par unité de surface de formation d'un réseau de dislocations entre un matériau épitaxié et son substrat s'écrit (à condition que la densité de dislocations soit grande)^[86, 87] :

Equation II-10 :
$$E_{dis} = mb \cdot \frac{Y_A \cdot Y_B}{Y_A \cdot (1 + \nu_B) + Y_B \cdot (1 + \nu_A)} \cdot \left(\frac{1}{4\pi} \ln \frac{R_c}{b} + 0.1 \right)$$

où b est la norme du vecteur de Burger des dislocations, Y_A et Y_B sont les modules d'Young du matériau en croissance et du substrat, et ν_A et ν_B leurs coefficients de poisson. R_c est le rayon de coupure, égal à la demi-distance entre deux dislocations du réseau si celle-ci est inférieure à l'épaisseur de la couche (hauteur de l'îlot), et à l'épaisseur de la couche (hauteur de l'îlot) dans le cas contraire.

II.2.1.b) Enthalpie libre de condensation, volume critique ^[88, 89]

II.2.1.b.i) Enthalpie libre de condensation

La force motrice de la condensation (et donc de l'épitaxie) est la différence de potentiel chimique entre la phase gazeuse et le substrat ^[90]. La condensation se traduit par la formation d'îlots tridimensionnels ou bidimensionnels (« plateaux » de hauteur égale à une monocouche) à la surface du substrat. L'enthalpie libre de ce processus thermodynamique peut être décrite par trois termes ^[91, 92] :

- Le premier terme concerne le gain en potentiel chimique lié à la formation de l'îlot. Il peut être décrit par :

Equation II-11 :
$$\Delta G_1 = -\Delta\mu \cdot V$$

où $\Delta\mu$ est la différence de potentiel chimique par unité de volume de l'îlot, V est le volume de l'îlot.

- Le deuxième terme correspond à la formation de la surface et l'interface. On caractérise l'énergie de surface pour une surface S_i par $\gamma_i S_i$, avec γ_i la densité d'énergie de surface (abusivement appelée énergie de surface dans la suite). Donc on peut écrire :

Equation II-12 :
$$\Delta G_2 = \gamma_A S_A + S_{AB} \cdot (\gamma_{AB} - \gamma_B)$$

où S_A et S_{AB} sont la surface libre de l'îlot et la surface de contact entre îlot et substrat, γ_{AB} l'énergie d'interface, γ_A et γ_B les énergies de surface de l'îlot et du substrat.

- Le troisième terme est lié à l'énergie élastique accumulée dans l'îlot lorsque le matériau est contraint et déformé élastiquement, il peut être défini par :

Equation II-13 :
$$\Delta G_3 = E_v \cdot V$$

où E_v est l'énergie élastique accumulée par unité de volume.

L'enthalpie libre totale de condensation prend donc la forme suivante :

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 \\ &= V \cdot (E_v - \Delta\mu) + (\gamma_{AB} - \gamma_B) \cdot S_{AB} + \gamma_A \cdot S_A\end{aligned}$$

On peut encore écrire :

$$\begin{aligned}\text{Equation II-14 : } \frac{\Delta G}{\Delta\mu} &= V \cdot \left(\frac{E_v}{\Delta\mu} - 1 \right) + \frac{\gamma_A}{\Delta\mu} \left(S_A + \frac{\gamma_{AB} - \gamma_B}{\gamma_A} \cdot S_{AB} \right) \\ &= V \cdot (a_c - 1) + L \cdot (a_B \cdot S_{AB} + S_i)\end{aligned}$$

avec $L = \gamma_A / \Delta\mu$, $a_B = (\gamma_{AB} - \gamma_B) / \gamma_A$ et $a_c = E_v / \Delta\mu$

II.2.1.b.ii) Volume critique

On peut supposer, sans perdre en généralité, que quelle que soit la géométrie d'îlot considérée, S_{AB} et S_A sont proportionnels à $V^{2/3}$ ($S_{AB} = f \cdot V^{2/3}$ et $S_A = g \cdot V^{2/3}$, avec f et g indépendants du volume) et écrire donc :

$$\text{Equation II-15 : } \frac{\Delta G}{\Delta\mu} = V \cdot (a_c - 1) + L \cdot V^{2/3} (a_B \cdot f + g)$$

En dérivant l'expression précédente par rapport à V , on obtient

$$\text{Equation II-16 : } V_c = \left(\frac{2}{3} \cdot L \cdot \frac{a_B \cdot f + g}{1 - a_c} \right)^3$$

$$\text{Equation II-17 : } \left. \frac{\Delta G}{\Delta\mu} \right|_c = \frac{1}{2} \cdot \frac{V_c}{1 - a_c}$$

$\Delta G / \Delta\mu$ est tracé en fonction de V sur la Fig.II.2, pour des îlots en forme de calotte sphérique ayant un rapport d'aspect de 0.1, et pour a_c supérieur ou inférieur à 1. On peut constater que :

Si $a_c > 1$, l'enthalpie libre augmente toujours quand le volume augmente, la condensation n'a pas lieu, et il n'y a pas de croissance épitaxiale.

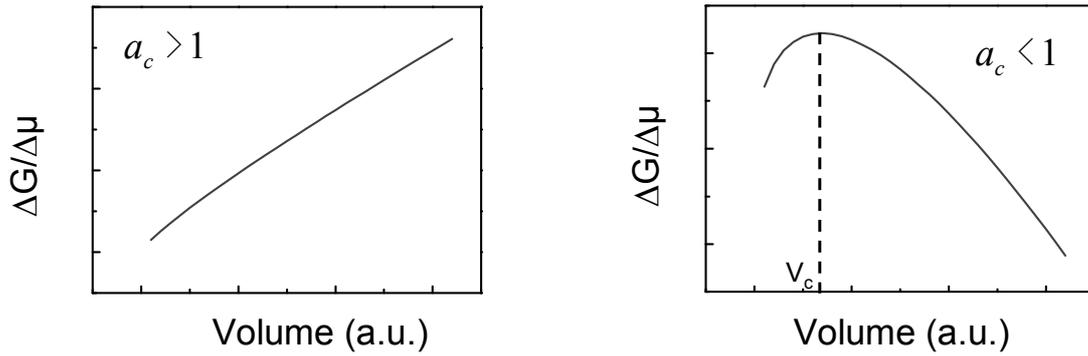


Figure II-2 : Evolution de l'enthalpie libre de condensation avec le volume, pour $a_c > 1$ et $a_c < 1$.

Si $a_c < 1$, l'enthalpie libre admet un maximum en V_c (Eq.II.16). Ce volume est appelé volume critique de germination. En dessous de V_c , toute augmentation du volume conduit à une augmentation de ΔG , et les îlots ne sont pas stables. Au-delà de V_c , toute augmentation de volume conduit à une diminution de ΔG , et les îlots sont stables. En d'autres termes, il n'existe pas d'îlot stable sur la surface dont le volume est inférieur à V_c .

II.2.1.c) Position du problème pour des îlots sphériques

Aux tous premiers stades de croissance, les atomes migrent à la surface et forment des agrégats. Si les volumes d'agrégats sont inférieur au volume critique, ils se dissocient vite, néanmoins, si leur volume atteint V_c , les agrégats se stabilisent à la surface du substrat. La configuration géométrique des germes est celle qui permet de minimiser le volume critique. On suppose ici le germe est en forme de calotte sphérique (Fig.II.3).

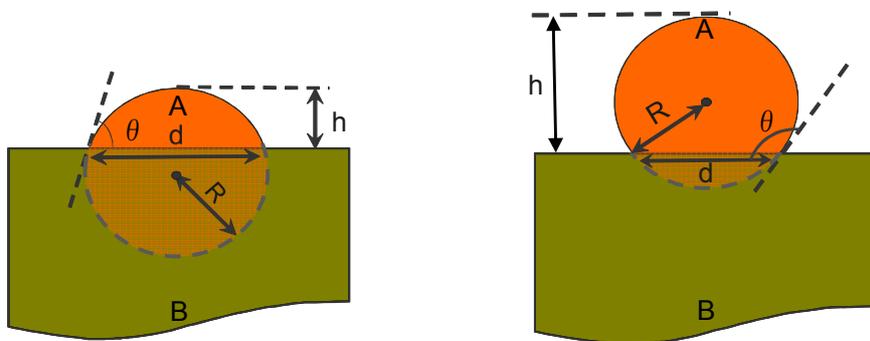


Figure II-3 : Îlots en forme de calotte sphérique d'un matériau A déposé sur un substrat B.

La hauteur de l'îlot est notée h , et le diamètre du disque formé par l'intersection de l'îlot avec le substrat est noté d . On note par ailleurs $q = d/h$ l'inverse du rapport d'aspect de l'îlot, et θ son angle de contact (angle entre le plan tangent à la sphère au point de contact entre A et B et la surface de A). On a alors :

Equation II-18 :
$$\cos(\theta) = 1 - \frac{2}{1 + q^2/4}$$

Par ailleurs, si on note S_A la surface de la calotte sphérique et S_{AB} la surface de contact entre A et B, on a :

$$V = \frac{\pi}{2} h^3 \cdot \left(\frac{1}{3} + \frac{q^2}{4} \right) \quad S_A = \frac{\pi}{4} h^2 \cdot (4 + q^2) \quad S_{AB} = \frac{\pi}{4} h^2 \cdot q^2$$

Le volume critique d'un tel îlot s'écrit alors :

Equation II-19 :
$$V_c = \left(\frac{2}{3} \cdot L \cdot \frac{\pi}{4} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{2/3} \cdot \frac{4 + q^2(1 + a_B)}{(1 - a_c) \cdot \left(\frac{1}{3} + \frac{q^2}{4} \right)^{2/3}} \right)^3$$

Si le matériau épitaxié n'est pas en accord de maille avec le substrat, l'accommodation du désaccord de maille entre le matériau épitaxié et le substrat au moment de germination peut être réalisé de deux manières :



Figure II-4 : Mode d'accommodation de paramètre de maille a) par déformation élastique du germe b) par la formation d'un réseau dislocation interfaciale

- Par déformation élastique du germe (Fig.II.4(a))
- Par la formation, dès la germination, d'un réseau interfacial de dislocations (Fig.II.4(b))

En cas de déformation élastique du germe, a_c est non nul et donné par :

Equation II-20 :

$$a_c = \frac{\varepsilon \cdot m^2 \cdot (1 - e^{-2kq})}{\Delta\mu}$$

En cas d'accommodation par un réseau interfacial de dislocations, d_c est nul. Le coût énergétique de ce réseau s'ajoute à l'énergie d'interface :

Equation II-21 :

$$\gamma_{AB}^* = \gamma_{AB} + E_{dis}$$

où E_{dis} est donné par l'Equation II.10. Le volume critique est alors toujours donné par l'Equation II.19, à condition de remplacer α_B par $a_B^* = a_B + a_{dis}$ avec

Equation II-22 :

$$a_{dis} = \frac{E_{dis}}{\gamma_A}$$

Les deux modes d'accommodation sont comparés dans la section suivante. Nous traitons ici le cas où le désaccord paramétrique est nul, qui servira de référence pour la suite, et qui permet de mettre en évidence l'effet des termes surfaciques sur la morphologie des germes. La minimisation de V_c à désaccord nul conduit à :

Equation II-23 :

$$q_c = 2 \sqrt{\frac{1 - a_B}{1 + a_B}}$$

L'angle de contact θ du germe est tel que $\cos\theta = -a_B$ (théorème de Dupré). L'évolution du rapport d'aspect $p_c = 1/q_c$ et de l'angle de contact des germes en fonction de a_B est représentée sur la Fig.II.5.

On peut constater que plus a_B est petit, plus le germe mouille la surface du substrat. En effet, les faibles valeurs de a_B correspondent à des énergies de surface du germe élevées, à des énergies de surface du substrat élevées, et à des énergies d'interface faibles. Elles

induisent donc une minimisation de la surface libre du germe et à une maximisation de la surface de l'interface, c'est-à-dire à un mouillage efficace. Les valeurs extrêmes de a_B peuvent être interprétées comme suit :

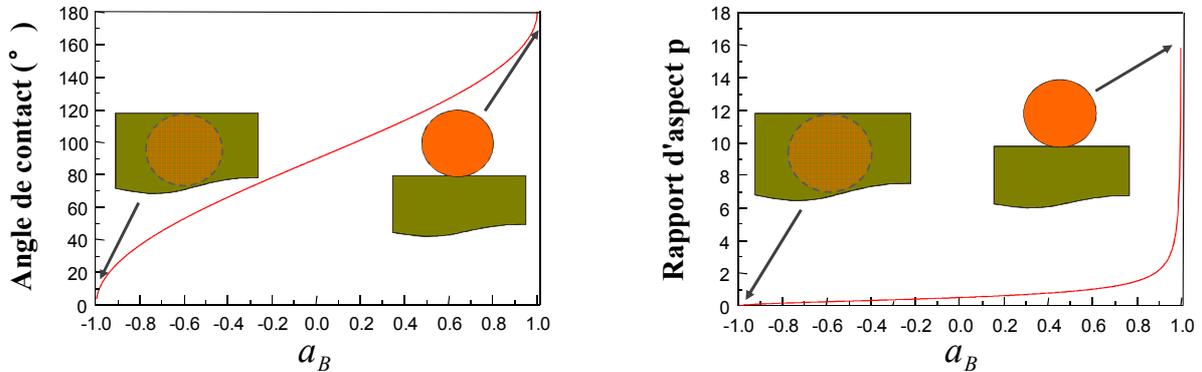


Figure II-5 : Rapport d'aspect et angle de contact des germes en fonction de a_B .

- Quand a_B tend vers -1, l'angle de contact et le rapport d'aspect tendent vers 0 : le matériau mouille le substrat. Si $a_B < -1$, la condensation a toujours lieu mais la croissance est bidimensionnelle et la géométrie de germe en forme de calotte sphérique n'est plus adaptée pour traiter le problème. L'inégalité $a_B < -1$, équivalente à $\gamma_A + \gamma_{AB} - \gamma_B < 0$, est connue sous le nom de critère de Bauer. Elle stipule simplement, pour les systèmes non désaccordés, que si le coût surfacique associé à la formation du germe (formation de la surface du germe et de l'interface $(\gamma_A + \gamma_{AB})$ est inférieur à l'énergie de surface du substrat (γ_B) , alors la croissance est bidimensionnelle.
- Quand a_B tend vers 1, le rapport d'aspect diverge et l'angle de contact tend vers 180°. Dans le cas extrême où a_B est égal à 1, le germe n'est en contact avec la surface qu'en un point géométrique. Si $a_B > 1$, alors $\gamma_{AB} - \gamma_B > \gamma_i$: le coût énergétique du remplacement de la surface du substrat par l'interface germe-substrat est supérieur à l'énergie de surface du germe, et donc la germination n'a pas lieu (pas de dépôt).

Le cas de la croissance bidimensionnelle ($a_B < -1$) doit être traité avec une géométrie de germe adaptée. Nous avons donc considéré des germes cylindriques de diamètre d et de hauteur h , celui-ci égale à une monocouche a (Fig.II.6).

on a alors :

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot a \qquad S_{AB} = \frac{\pi}{4} d^2 \qquad S_A = \pi \cdot d \cdot a + \frac{\pi}{4} \cdot d^2$$

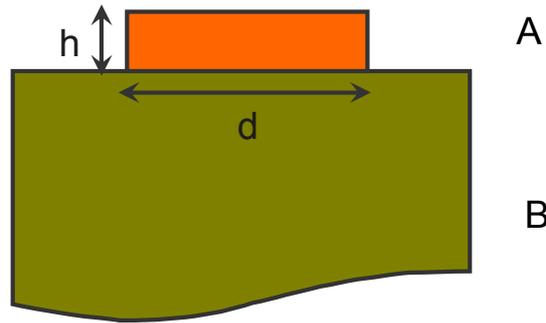


Figure II-6 : Germe bidimensionnel cylindrique de diamètre d et de hauteur égale à une monocouche

L'enthalpie libre de germination s'écrit alors :

Equation II-24 :

$$\frac{\Delta G}{\Delta \mu} = L \cdot (S_A + a_B \cdot S_{AB}) + V \cdot (a_c - 1)$$

$$= (a_c - 1) \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} a + L \cdot \left(\pi \cdot d \cdot a + \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot (1 + a_B) \right)$$

Elle admet un maximum pour un diamètre critique d_c , obtenu en annulant la dérivée de ΔG par rapport à d . Dans le cas d'un germe déformé élastiquement, le problème doit être traité numériquement pour prendre en compte la relaxation de l'énergie élastique par les surfaces libres. Ce traitement numérique sera fait dans la section suivante. Cependant, étant donné le faible rapport d'aspect de ces germes bidimensionnels, négliger le terme R dans l'Equation II.8 est une approximation raisonnable (R est supérieur à 0.8 pour un diamètre de germe supérieur à 10 mailles élémentaires). Dans cette approximation, le diamètre critique est donné par :

Equation II-25 :

$$d_c = \frac{2 \cdot L}{1 - a_c - \frac{L}{a} \cdot (1 + a_B)}$$

et le volume critique associé est :

Equation II-26 :

$$V_c = \frac{\pi \cdot d^2}{4} a$$

Une germination bidimensionnelle est possible si d_c est positif, c'est dire si

$$a_B < \frac{a}{L} \cdot (1 - a_c) - 1$$

II.2.1.d) Accommodation du désaccord paramétrique au moment de la germination

II.2.1.d.i) Calcul des volumes critiques

Comme précisé dans la section précédente, le désaccord paramétrique entre le matériau épitaxié et son substrat peut donner lieu à la déformation élastique des germes, ou être accommodé, dès la germination, par la formation d'un réseau interfacial de dislocations. Par ailleurs, la germination peut être initialement tridimensionnelle (formation de germes de hauteur supérieure à la monocouche, croissance dite de Vollmer-Weber), ou bidimensionnelle (formation de germes de hauteur égale à la monocouche, croissance dite de Frank van der Merwe si la couche reste bidimensionnelle lorsque l'épaisseur augmente, et de Stranski-Krastanov s'il existe une épaisseur au-delà de laquelle des îlots sont formés. Le mode d'accommodation et de croissance observé est celui qui donne lieu au volume critique le plus faible. L'objet de cette section est d'étudier l'influence des propriétés physiques du matériau épitaxié et du substrat ainsi que des conditions de croissance sur la germination.

Germe tridimensionnel

Pour les îlots tridimensionnels, si les germes sont déformés élastiquement, le volume critique est obtenu en minimisant :

$$V_{3D}^{el} = \left(\frac{2}{3} \cdot L \cdot \frac{\pi}{4} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{2/3} \cdot \frac{4 + q_{el}^2 (1 + a_B)}{(1 - a_c) \cdot \left(\frac{1}{3} + \frac{q_{el}^2}{4} \right)} \right)^3, \text{ avec } a_c = \frac{\varepsilon \cdot m^2 \cdot (1 - e^{-2kq_{el}})}{\Delta\mu}, \text{ par rapport à } q_{el}.$$

Si le désaccord paramétrique est accommodé par un réseau interfacial de dislocations, le volume critique est obtenu en minimisant :

$$V_{3D}^{dis} = \left(\frac{2}{3} \cdot L \cdot \frac{\pi}{4} \left(\frac{2}{\pi} \right)^{2/3} \cdot \frac{4 + q_{dis}^2 (1 + a_B + a_{dis})}{\left(\frac{1}{3} + \frac{q_{dis}^2}{4} \right)} \right)^3, \text{ avec } a_{dis} = \frac{E_{dis}}{\gamma_A}, \text{ par rapport à } q_{dis}.$$

V_{3D}^{el} doit être minimisé numériquement, et q_{dis} peut être calculé analytiquement et vaut :

$$q_{dis} = 2 \sqrt{\frac{1 - (a_B + a_{dis})}{1 + (a_B + a_{dis})}}$$

Germe bidimensionnel

De la même manière, si la germination est bidimensionnelle et l'îlot est déformé élastiquement, le volume critique vaut :

$$V_{2D}^{el} = \frac{\pi \cdot d_{el}^2}{4} a, \text{ avec } d_{el} \text{ obtenu en maximisant numériquement :}$$

$$\frac{\Delta G}{\Delta\mu} = (a_c - 1) \cdot \frac{\pi \cdot d_{el}^2}{4} a + L \cdot \left(\pi \cdot d_{el} \cdot a + \frac{\pi \cdot d_{el}^2}{4} \cdot (1 + a_B) \right)$$

Si le désaccord paramétrique est accommodé par un réseau interfacial de dislocations, le volume critique vaut :

$$V_{2D}^{dis} = \frac{\pi \cdot d_{dis}^2}{4} a, \text{ avec } d_{dis} = \frac{2 \cdot L}{1 - L/a \cdot (1 + (a_B + a_{dis}))}$$

II.2.1.d.ii) Accommodation et hétérogénéité cristallographique et chimique

La cartographie $(\Delta\gamma, m)$, où $\Delta\gamma = \gamma_{AB} - \gamma_B$ et m est le désaccord paramétrique, calculée avec le module d'Young de STO pour le substrat et d'InP pour le matériau épitaxié, une énergie de surface des germes de $1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ et $\Delta\mu = 500 \text{ meV}$ est représenté sur la Fig.II.7.

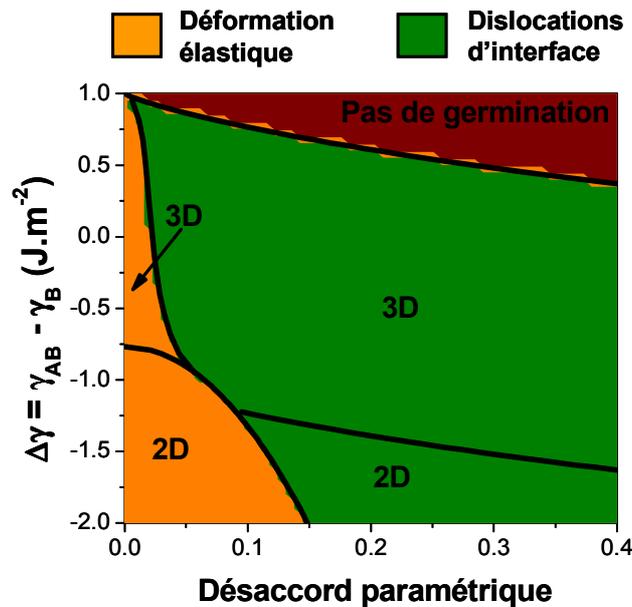


Figure II-7 : Cartographie $(\Delta\gamma, m)$ calculée pour $\Delta\mu = 500 \text{ meV}$, $\gamma_i = 1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ et $Y_A = Y_B = 61 \text{ GPa}$ en prenant en compte la relaxation élastique aux surfaces libres des germes 2D et 3D. Dans les zones orange, les germes sont déformés élastiquement, et dans les zones vertes, le désaccord paramétrique est accommodé par la formation d'un réseau interfacial de dislocations.

La plupart des systèmes épitaxiaux « standards » (III-V, IV-IV) sont caractérisés par des désaccords paramétriques modérés (inférieurs à quelques pourcents) et une forte homogénéité cristallographique et chimique, (mêmes réseaux cristallins, forte affinité chimique entre le matériau épitaxié et son substrat) qui conduit à des énergies d'interfaces négligeables devant les énergies de surface. Sur la Fig.II.7, ces systèmes standards correspondent à la zone 2D orange : germe bidimensionnel déformé élastiquement en cas de désaccord paramétrique non-nul. Pour ces systèmes, l'énergie élastique stockée dans le matériau déposé est relaxée au-delà d'une épaisseur dite critique h_c par formation de dislocations qui se propagent vers l'interface et/ou la surface, et qui détériorent les propriétés électroniques du matériau. Ce mécanisme peut être décrit en utilisant le modèle de Matthews-Blakeslee^[93]. Dans certains cas, ce mécanisme de relaxation plastique peut être précédé de la

formation d'îlots contraints (mode de croissance de Stranski-Krastanov). Cette vision classique de l'hétéroépitaxie est si largement partagée, à l'exception peut être des études concernant les systèmes métal/Si, que l'influence de l'énergie d'interface est généralement négligée, et que l'on considère généralement que l'épitaxie est impossible pour des désaccords paramétriques supérieurs à quelques pourcents.

Par rapport avec les systèmes «standard», les systèmes III-V/oxyde étudiés dans la suite de ce manuscrit sont caractérisés par les trois aspects suivant :

Forte hétérogénéité cristallographique

Comme mentionné plus haut, nous avons axé nos efforts sur trois systèmes III-V/oxyde : InP/STO(001), GaAs/STO(001) et InP/Gd₂O₃(111). Les semiconducteurs (InP, GaAs) et ne possèdent pas les mêmes réseaux cristallographiques que les oxydes (STO et Gd₂O₃) : InP et GaAs appartiennent à la famille blende de zinc (Fig.II.8(a)). Cette structure cristallographique peut être décrite comme résultant de l'interpénétration de deux sous réseaux C.F.C (cubique à face centrée), avec une structure de base tétraédrique.

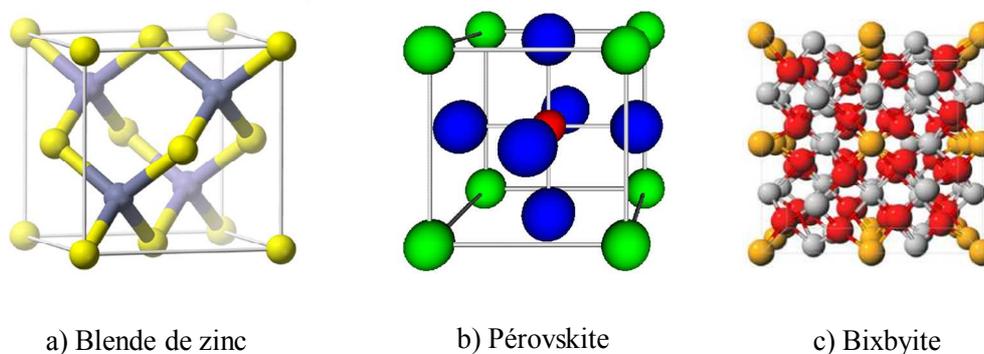


Figure II-8 : Structures cristallographiques a) Blende de zinc b) Pérovskite c) Bixbyite

Le STO appartient à la famille Pérovskite (ABO₃) (Fig.II.8(b)). Son réseau peut être décomposé en une succession de plans AO et de plans BO₂ le long de l'axe cristallographique [001], et le structure de base est l'octaèdre BO₆. Par contre, le Gd₂O₃ est un oxyde binaire appartenant à la famille des oxydes lanthanides (Fig.II.8(c)). Sa structure cristallographique est de type Bixbyite, présentant aussi une structure de base octaédrique.

Fort désaccord de maille

Pour une relation d'épitaxie directe, le désaccord de maille vaut 50.24% pour le système InP(5.8687Å)/STO(3.905Å), 44.77% pour le système GaAs(5.6532Å)/STO(3.905Å) et 8.5% pour le système InP(5.8687Å)/Gd₂O₃(5.407Å). Comme nous le verrons dans la *section III.2.3.b*, pour les systèmes InP/STO et GaAs/STO, une relation d'épitaxie indirecte est observée qui ramène le désaccord de maille à 7.96 et 3.8%, respectivement. Néanmoins, ces désaccords sont encore élevés par rapport à ceux observés pour les systèmes standards.

Forte énergie d'interface

L'affinité chimique modérée entre les semiconducteurs III-V et les oxydes conduit, comme nous le verrons dans la suite de la *section III.2.2*, à une forte énergie d'interface entre ces matériaux.

Dans la Fig.II.7, les systèmes semiconducteurs/oxydes caractérisés par des grands désaccords paramétriques et une forte hétérogénéité cristallographique et chimique correspondent aux zones 3D vertes, et les résultats expérimentaux que nous présenterons dans le chapitre suivant sont conformes à ce constat. Cette propriété fait l'intérêt de ces systèmes pour l'intégration monolithique de semiconducteurs sur Si en utilisant des couches tampon d'oxyde/Si : nous verrons par la suite que pour ces systèmes, le désaccord de maille est accommodé par un réseau de dislocations interfaciales (*section III.2.2*). Le matériau croît donc avec son paramètre de maille massif dès le début de croissance et ne contient pas de défauts étendus associés à la relaxation plastique.

II.2.2) Aspects cinétiques de la croissance

II.2.2.a) Processus atomique

D'un point de vue atomique ^[94], au début du processus d'épitaxie, les atomes adsorbés sur la surface sont très mobiles et diffusent en surface pendant leur durée de vie τ_a avant évaporation. La durée de vie d'un atome à la surface peut être définie par :

Equation II-27:
$$\tau_a = (1/\nu_0) \exp(E_a / kT)$$

où E_a est l'énergie d'adsorption, T est la température du substrat, ν_0 est la fréquence de vibration. L'efficacité de diffusion des adatoms peut être caractérisée par une grandeur appelée longueur de diffusion λ , qui est la distance moyenne parcourue par un atome adsorbé avant qu'il soit incorporé dans une phase solide ou désorbé, suivant la relation d'Einstein :

Equation II-28:
$$\lambda = \sqrt{2\tau_a D}$$

où D est la coefficient de diffusion de l'adatom et τ_a le temps moyen de résidence de l'adatom en surface entre les étapes d'adsorption et d'incorporation.

Les adatoms se déplacent sur la surface et forment des germes métastables. Lorsqu'ils ont atteint leur taille critique (*section II.1.b.ii*), ces germes s'incorporent. Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle, en fonction de la longueur de diffusion des atomes par rapport à la distance moyenne entre marches atomique successives de substrat, l'incorporation peut être soit par germination sur les terrasses, soit par migration vers les bords de marches :

Croissance par germination sur les terrasses

Si la longueur de diffusion d'atome λ est inférieure à la taille moyenne des marches atomiques, la formation de noyaux 2D au milieu des terrasses est favorable. Dans ce cas, les adatoms se déplacent sur la surface et forment des germes métastables, puis stables lorsqu'ils ont atteint leur taille critique (Fig.II.9). Ensuite, au fur et à mesure de la croissance, ces germes vont grossir et coalescer pour former une couche complète.

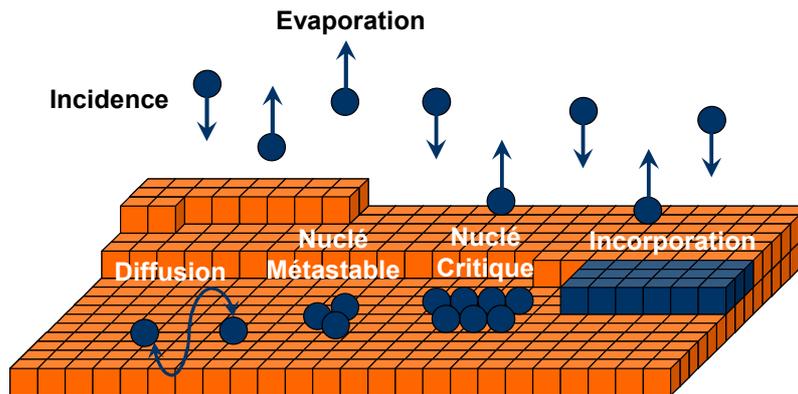


Figure II-9 : Schéma représentant les différents processus mis en jeu lors de la croissance 2D par îlots

Croissance par avancée de marche

Les bords de marche constituent des sites de germination préférentiels pour les adatoms. Si la longueur de diffusion est supérieure à la taille moyenne des marches atomiques, une croissance par avancée de marches peut être observée.

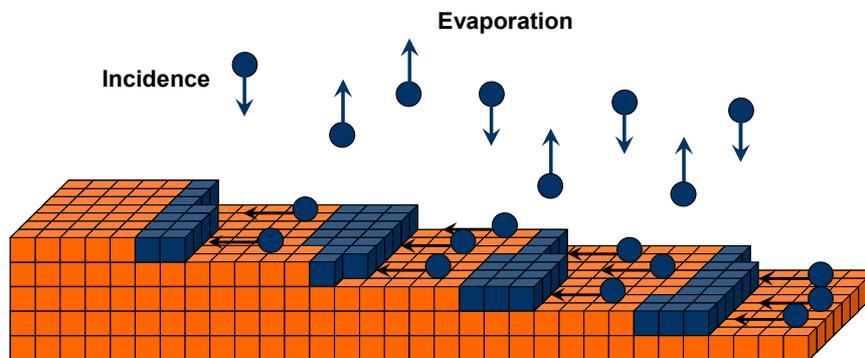


Figure II-10: Schéma représentant les différents processus mis en jeu lors de la croissance 2D par avancée de marche

II.2.2.b) Equations d'évolution du système

Cette partie est dédiée à la présentation des formalismes décrivant la cinétique des mécanismes de diffusion-germination aux premiers stades de croissance. Pour cela, nous présentons un modèle développé par Lewis et al. ^[95] dans le contexte de la croissance cristalline.

Au premiers stades de la croissance, des atomes libres arrivent à la surface avec une flux incident R en $cm^{-2}s^{-1}$, la population des atomes libres N_1 sur la surface est donnée par :

Equation II-29 :
$$N_1 = R\tau_a$$

où τ_a est la durée de vie d'atome qui est définie par l'Equation II.27. Si ces atomes libres sont capturés dans un temps τ_c plus court que τ_a , la densité d'atomes libres N_1 est définie par :

Equation II-30 :
$$N_1 = R \cdot \tau_c$$

La migration d'un atome libre entre les sites de capture est décrite par la vitesse V_m en sites s^{-1} , dépendant de l'énergie de diffusion E_d et de la fréquence ν_d :

Equation II-31 :
$$V_m = \nu_d \exp(-E_d / KT)$$

V_m n'est autre que le coefficient de diffusion des atomes libres sur la surface. Le nombre de sites m_a qu'un atome libre couvre pendant sa durée de vie τ_a est :

Equation II-32:
$$m_a = V_m \cdot \tau_a \approx (\nu_d / \nu_a) \cdot \exp[(E_a - E_d) / kT]$$

Si chaque unité de surface contient N_0 sites d'adsorption, un atome libre peut couvrir une surface de m / N_0 en cm^2 pendant τ_a . De plus, l'atome peut être capturé si cette surface contient des sites de capture. Ici, le modèle considère les sites de capture comme mobiles et les atomes comme fixes. Un site de capture est considéré comme capable de capturer tous les atomes incidents dans une surface de capture m_a / N_0 autour de lui-même. La vitesse de

capture V_{c11} d'un seul atome sur un seul site de capture est définie par le produit du flux incident d'atomes par la surface de capture [96, 97] :

Equation II-33 :
$$V_{c11} = R \cdot \frac{m_a}{N_0} = \frac{R}{N_0} \exp\left[\frac{(E_a - E_d)}{KT}\right]$$

On suppose dans un premier temps que la température est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger l'évaporation des atomes. Le nombre de germes formés sature pour une densité de saturation N_s , et on a :

Equation II-34 :
$$N_s \cdot m_c = N_0$$

où m_c est le nombre de sites qu'un atome libre peut couvrir avant d'être capturé, et m_c / N_0 définit la surface de capture autour de chaque germe stable. Lorsqu'il n'y a plus de nucléation, des atomes libres ne peuvent pas se rencontrer avant d'être capturés, donc en négligeant la fluctuation statistique, il y a un atome unique pour chaque m_c sites, et on peut obtenir :

Equation II-35 :
$$N_1 \cdot m_c = N_0, \text{ et donc } N_s = N_1 = N_0 / m_c$$

Selon l'équation II.32, nous savons que $V_m = m_a / \tau_a$, et la durée de vie d'un atome avant d'être capturé τ_c peut être définie par :

Equation II-36 :
$$m_c / \tau_c = m_a / \tau_a = V_m, \text{ et donc } \tau_c = \tau_a \cdot m_c / m_a$$

On a aussi:

Equation II-37 :
$$N_1 = R \cdot \tau_c,$$

A partir de l'équation (II-34), (II-36) et (II-37), N_s vaut à

Equation II-38 :
$$N_s = N_0 / m_c = \frac{N_0 \cdot R \cdot \tau_a}{N_1 \cdot m_a}$$

Avec l'équation (II-35), on peut obtenir :

Equation II-39 :

$$N_s^2 = N_0 \cdot R \cdot \frac{\tau_a}{m_a} = N_0 \frac{R}{v_0} \exp\left(\frac{E_d}{KT}\right)$$

Selon l'Equation II.39, l'étude de la variation de la densité d'îlot en fonction de R et de la température permet d'extraire les principaux paramètres de la diffusion de surface des atomes libres.

II.3) Techniques expérimentales

Dans cette section, nous allons présenter les différents éléments du dispositif expérimental (le réacteur d'épitaxie) ainsi que les différentes méthodes d'élaboration et de contrôle utilisés pour la croissance semiconducteur/oxyde.

II.3.1) L'épitaxie par jet moléculaire

L'épitaxie par jet moléculaire (EJM) est une technique de croissance développée dans les années 1970 par deux équipes de recherche des laboratoires Bell et IBM dans le but de faire croître des semi-conducteurs monocristallins de composés III-V dans une ambiance contrôlée. L'épitaxie s'effectue dans une chambre ultravide ($10^{-9} \sim 10^{-10}$ Torr) refroidie à l'azote liquide.

Dans le cadre cette thèse, toutes les structures ont été réalisées dans un réacteur Riber 2300 dédié à la croissance des semiconducteurs III-V, l'ensemble des éléments du réacteur est représenté sur la Figure II.11. Le bâti se constitue des parties suivantes :

Le sas d'introduction

Il est équipé d'une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} Torr.

Module de transfert

Après introduction dans le sas, les échantillons peuvent être dirigés vers le module de transfert, où un vide plus poussé de l'ordre de 10^{-9} Torr est maintenu grâce à un pompage ionique. Dans ce module de transfert, on dispose d'un four permettant de dégazer les porte-échantillons et des substrats.

La chambre de croissance

Après dégazage, les échantillons sont transférés dans la chambre d'épitaxie. C'est dans la chambre d'épitaxie que le système de pompage est le plus puissant. En effet, les panneaux cryogéniques refroidis à l'azote liquide et un sublimateur de titane permettent d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-10} Torr. La chambre est équipée d'un système d'analyse par diffraction RHEED pour contrôler *in-situ* en temps réel la cristallinité de la surface au cours de la croissance. Un pyromètre et un thermocouple placés à l'arrière de l'échantillon permettent de mesurer la température de croissance.

L'épitaxie est réalisée à partir des cellules d'effusion de type Knudsen, contenant des éléments III métallique à évaporer (Ga ou In) issus de matériaux solides de très haute pureté. Le flux de l'élément est fonction de la température de la cellule. La température de la cellule est mesurée par un thermocouple relié à un régulateur qui en permet un contrôle précis. Les flux issus des cellules sont des jets moléculaires dans le sens de la théorie cinétique du gaz : le libre parcours moyen des éléments évaporés ou sublimés reste très grand par rapport à la distance source – échantillon, c'est le régime de l'effusion moléculaire de Knudsen limitant l'interaction entre atomes évaporés. Un système de cache devant chaque cellule et le cache générale qui masque toutes les cellules permettent d'interrompre les flux des éléments et la croissance de façon quasi instantanée. Les éléments V, sous forme solide, sont un peu différents à produire. En effet, que ce soit l'As ou le P, ils sont présents à l'état naturel sous forme d'As₄ et de P₄. Dans le cas de l'arsenic, sa molécule As₄ peut être utilisée directement, mais elle est moins réactive qu'As₂. Cependant, le phosphore doit nécessairement être sous la forme P₂ pour être utilisable. Pour cela, une charge d'élément V est chauffée à 380°C dans un creuset de grande capacité, puis est évaporée et recueillie dans un craqueur. Le rôle du craqueur est de chauffer les molécules entre 800°C et 900°C pour les dissocier. Les deux molécules (As₂ ou P₂) sont ensuite contrôlées par une vanne dont l'ouverture réglable permet d'ajuster la valeur de la pression de chaque espèce.

L'échantillon est fixé par des cavaliers sur un support en molybdène appelée "Molyblock". Ce porte-échantillon est inséré sur le four du réacteur afin d'être porté à la température de croissance désirée. Le four possède un système de rotation permettant d'homogénéiser la croissance. L'épitaxie des matériaux III-V est basée sur la méthode des trois températures de K. Günter : les éléments III ont une température de sublimation plus importante que les éléments V, ils sont maintenus à une température T_{III} supérieure à celle du substrat T_S permettant aux éléments III de se condenser sur la surface du substrat avec très peu de re-évaporation. Les éléments V assurent la stœchiométrie en se liant aux éléments III : il est donc indispensable d'imposer des flux d'éléments V nettement supérieurs aux flux d'éléments III. La vitesse de croissance est ainsi contrôlée par le flux d'éléments III en fonction des températures des cellules. L'interruption de croissance est assurée par l'ouverture ou la fermeture d'un cache placé devant chaque cellule d'élément III.

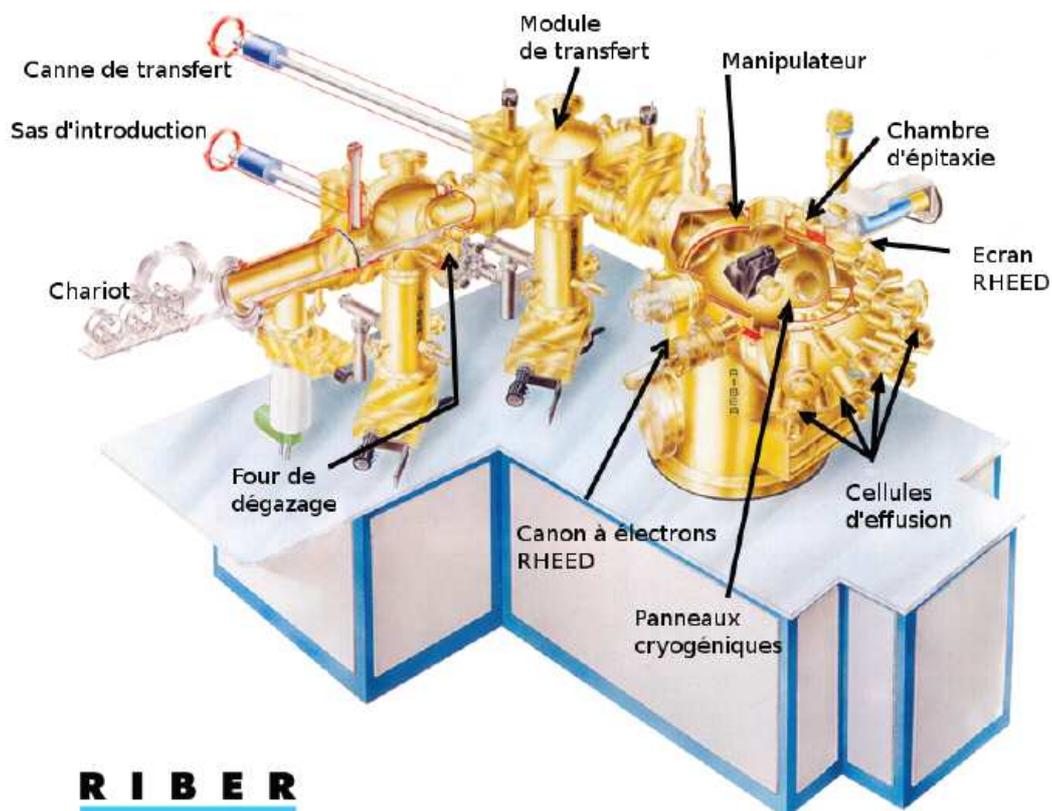


Figure II-11 : Représentation du réacteur d'épitaxie Riber 2300

II.3.2) La diffraction RHEED

II.3.2.a) Principe

La diffraction RHEED (diffraction d'électron de haute énergie par réflexion) est une technique indispensable pour caractériser la croissance en temps réel. Elle peut être intégrée dans la chambre de croissance, et permet ainsi de fournir des informations précieuses *in-situ*, sur l'évolution de la surface d'échantillon.

L'appareillage se compose d'un canon à électrons et d'un écran phosphorescent sur lequel s'affiche le cliché de diffraction (Fig.II.12). Le faisceau d'électrons est accéléré sous haute tension (30KV) en frappant la surface avec un faible angle d'incidence ($\sim 3^\circ$), ce qui permet de sonder la matière sur quelques monocouches à travers le diagramme de diffraction, et ainsi de ne collecter que des informations sur la surface.

Les faisceaux réfléchis et diffractés sont collectés sur un écran phosphorescent et sont ensuite enregistrés par une caméra CCD. L'enregistrement et l'analyse des clichés de diffraction électronique se fait à l'aide d'un logiciel développé sous Labview par Claude Botella (assistant ingénieur à l'INL).

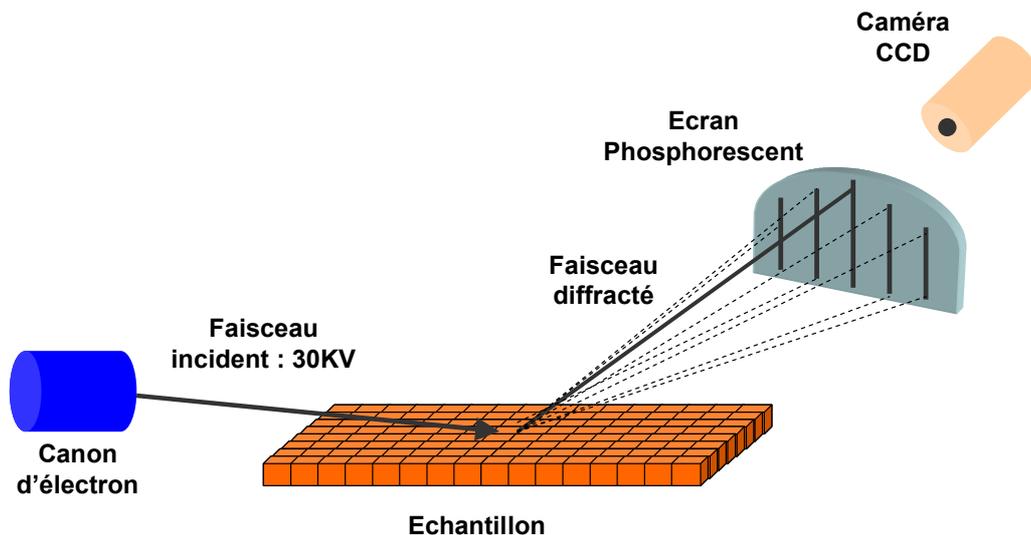


Figure II-12 : Schéma de principe de la technique RHEED

II.3.2.b) Théorie de la formation d'un diagramme RHEED

II.3.2.b.i) Réseau réciproque

Un réseau réciproque est calculé à partir du réseau réel par une transformée de Fourier. Le réseau réciproque associé à la périodicité d'un réseau réel. Si l'objet dans le réseau est périodique, alors le spectre dans le réseau réciproque sera discret en présentant des points dénommés nœuds du réseau réciproque. L'espacement entre les nœuds est relié à la périodicité de l'objet. Dans le cas du RHEED, l'objet diffracté n'est plus tridimensionnel mais bidimensionnel du fait de l'angle d'incidence rasante. Le réseau réciproque ne se compose plus de nœuds mais de lignes dont l'espacement est déterminé par la maille en surface.

II.3.2.b.ii) Sphère Ewald : cas du RHEED

La sphère Ewald peut être appliquée pour déterminer un diagramme de diffraction, le principe est de tracer une sphère virtuelle de rayon $2\pi/\lambda$ centrée sur l'origine de réseau réciproque, la condition de diffraction de Laue $\vec{k}' - \vec{k}$ (avec \vec{k} et \vec{k}' les vecteur d'onde des électrons incidents et diffractés) est satisfaite si l'extrémité du vecteur $\vec{k}' - \vec{k}$ rencontre une tige du réseau réciproque (Fig.II.13), la condition de diffusion élastique assure un maximum d'intensité dans les directions pour lesquelles la pointe du vecteur $\vec{k}' - \vec{k}$ se trouve à l'intersection d'une tige du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald. Le faisceau diffracté correspondant à cette intersection est la ligne partant de l'échantillon suivant le vecteur \vec{k}' jusqu'à l'écran phosphorescent.

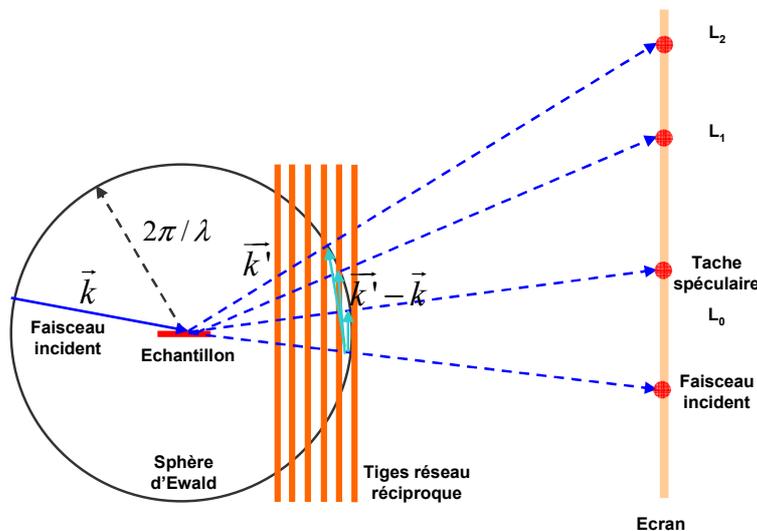


Figure II-13 : Schématisation du principe de la diffraction RHEED

II.3.2.c) Informations données par RHEED

II.3.2.c.i) Cristallinité

Le RHEED peut fournir des informations sur la qualité cristalline de la couche. La Fig.II.14 montre 3 diagrammes RHEED correspondant à des matériaux amorphes, polycristallins et monocristallins. Pour les matériaux amorphes (Fig.II.14(a)), on observe un halo unique, caractéristique de l'absence d'ordre atomique. Dans le cas d'une couche polycristalline (Fig.II.14(b)), le RHEED présente des anneaux de Debye-Scherrer, qui résultent de la diffraction dans toutes les directions cristallines. Pour une croissance monocristalline 2D et si la surface est très lisse, une «zone de Laue» apparaît sur le diagramme, sous la forme de tâches formant des arcs de cercles (Fig.II.14(c)). Par contre, si la surface n'est pas parfaitement lisse, la zone de Laue est invisible, le RHEED est caractérisé par des raies de diffractions.

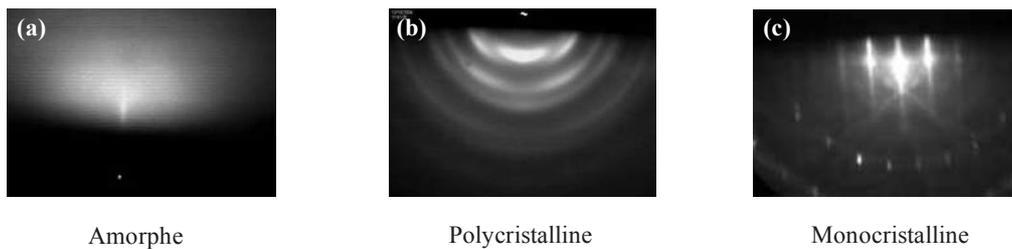


Figure II-14 : Diagramme RHEED pour des surfaces de différentes cristallinités

II.3.2.c.ii) Mode de croissance

Le RHEED permet aussi de déterminer le mode de croissance. Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle, dite mode *Franck-Van Der Merve*, les clichés de diffraction présentent toujours des raies pendant la croissance (Fig.II.15(a)), mais la forme des raies apporte des informations sur la qualité de surface: plus les raies sont fines, meilleure est la qualité cristalline de la couche. Par contre, si les surintensités apparaissent sur les raies, alors la surface 2D est rugueuse. Dans le cas d'une croissance 3D, dite mode *Volmer-Weber*, le cliché diffraction forme des tâches de diffraction, dénommées tâches de Bragg (Fig.II.15(b)). Dans un mode de croissance *Stranski-Krastanov*, au premier stade de croissance, une couche de mouillage se croît, le RHEED reste 2D. Puit, au delà de l'épaisseur critique, des îlots se forment donnant lieu à un diagramme de diffraction 3D. La mesure de l'apparition d'une

tache de Bragg, par l'augmentation de l'intensité RHEED, permet de mesurer l'épaisseur critique de la transition.

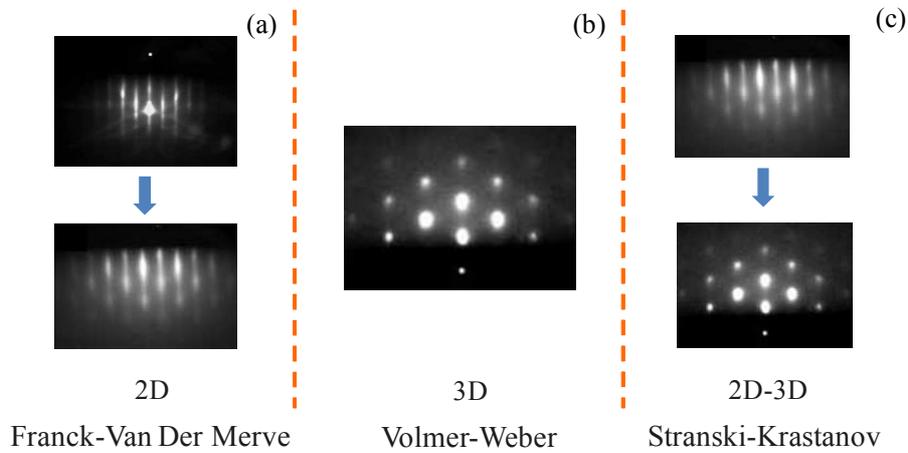


Figure II-15 : Diagrammes RHEED observés pour différents modes de croissance

II.3.2.c.iii) Reconstruction de surface et paramètre de maille

La Figure II.16 représente le diagramme RHEED d'une surface de STO (001).

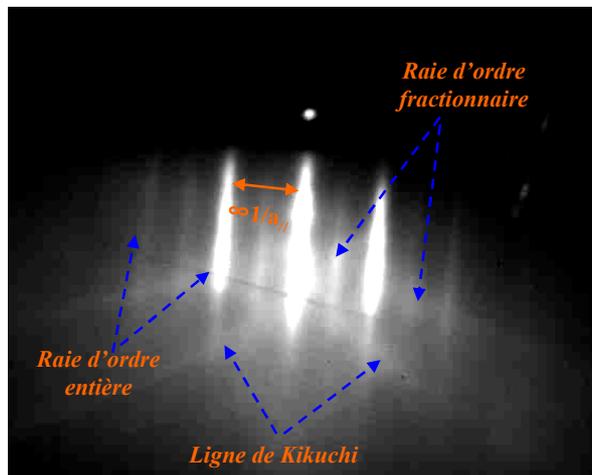


Figure II-16 : Diagramme RHEED d'une surface de STO (001) reconstruite 2×4

Sur un tel diagramme, on observe des raies de diffraction d'ordre entier dont l'écartement est inversement proportionnel au paramètre de maille de la surface du réseau sondé. Les raies de diffraction d'ordre fractionnaire résultent de la présence de reconstruction,

l'ordre $1/2$ ici caractérise la reconstruction (2×1) du STO. Enfin, concernant les lignes *Kikuchi* qui croisent les raies d'ordre entier et fractionnaire, leur origine provient du principe que ces lignes sont indépendantes de la réflexion élastique du faisceau d'électron sur la surface. Ils apparaissent dans le cas d'une couche présentant à la fois une très bonne cristallinité et une bonne qualité.

II.3.2.c.iv) Vitesse de croissance

Les premières oscillations RHEED furent observées par *Harris et al.* en 1981 durant une croissance de GaAs [98, 99, 100]. Dans le cas d'une croissance bidimensionnelle par nucléation des îlots, le changement de morphologie de la surface alternant entre les couches planes et les stades intermédiaires plus rugueux provoque une variation d'intensité du faisceau diffracté. Comme il est montré sur la Fig.II.17, avant la croissance, la surface est lisse et sa réflectivité est maximale. Lorsqu'une fraction de monocouche est déposée, les îlots de hauteur atomique qui recouvrent la surface diffusent une partie des électrons : l'intensité chute puis passe par un minimum pour un taux de couverture d'une demi-monocouche. Lorsqu'une monocouche est entièrement déposée, l'intensité du RHEED retrouve un maximum. La période correspond donc à la croissance d'une monocouche atomique. La mesure des oscillations du RHEED au cours du temps permet, par conséquent, de contrôler la vitesse de croissance et donc l'épaisseur des couches déposées.

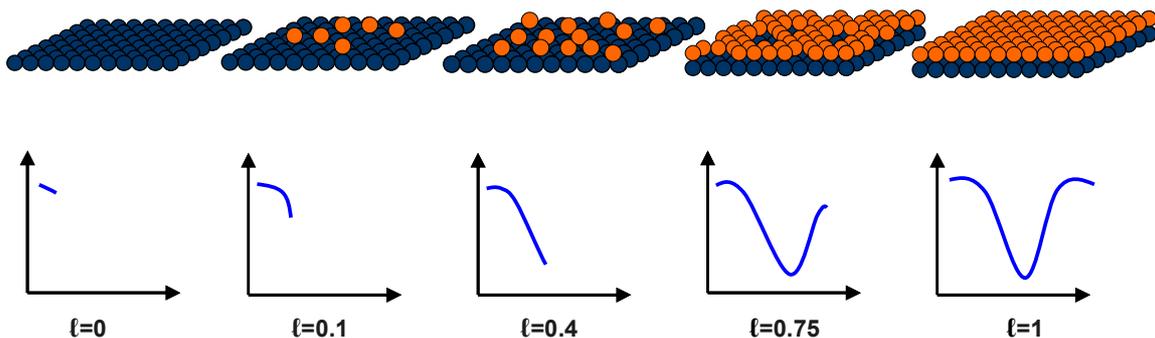


Figure II-17 : Principe des oscillations RHEED en fonction du taux de couverture de la surface en monocouche. Le paramètre t est normalisé à la période de croissance d'une monocouche.

II.3.3) Autres techniques de caractérisation

Les échantillons épitaxiés dans le cadre de cette thèse ont fait l'objet d'études basés sur l'utilisation de la technologie de Microscope à Force Atomique – en mode contact ou non contact Afin d'évaluer les morphologies de surface des hétérostructures épitaxiées.

Une autre technique de caractérisation adaptée à notre étude est la microscopie TEM. Celle-ci permet la caractérisation à l'échelle atomique des hétérostructures où une multitude d'informations peuvent être obtenues telles que les structures des défauts, les déformations cristallines ou encore la chimie des interfaces. Les caractérisations TEM dans le cadre de cette thèse ont été essentiellement réalisées en collaboration avec L. Largeau et G. Patriarche (Laboratoire LPN à Marcoussis).

Un autre moyen de caractérisation adapté à l'étude est la diffraction par rayons X (XRD), c'est une méthode qui pourrait déterminer les structures cristallographiques du matériau épitaxié. Cette technique permet d'évaluer la cristallinité d'une couche épitaxiée, sa contrainte et son orientation par rapport au substrat.

II.4) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit brièvement les principes fondamentaux de l'hétéroépitaxie. Nous avons mis en évidence théoriquement les particularités associés aux modes de croissance et d'accommodation du paramétrique pour le système semiconducteur/oxyde en développant un modèle décrivant le processus de condensation des espèces présentes en phase gazeuse sur le substrat. En plus, le principe de l'épitaxie par jet moléculaire (EJM) et les techniques de caractérisation sont détaillés. Dans le chapitre suivant, nous allons décrire et discuter les études expérimentales sur les systèmes : InP/STO/Si(001), InP/Gd₂O₃/Si(111) et GaAs/STO/Si(001).

Chapitre III : Etudes expérimentales de la croissance de III-V et de Ge sur oxydes

CHAPITRE III : Etudes expérimentales de la croissance de III-V et de Ge sur oxydes	65
III.1) Introduction.....	67
III.2) Les premiers stades de la croissance	67
III.2.1) Préparation des oxydes et de leurs surfaces	67
III.2.1.a) Le substrat de SrTiO ₃ (001)	67
III.2.1.b) Les couches tampon de Gd ₂ O ₃ (111)/Si(111)	69
III.2.2) Mode de croissance du semiconducteur et accommodation du désaccord paramétrique	70
III.2.3) Orientation cristalline et relation d'épitaxie	73
III.2.3.a) InP/Gd ₂ O ₃ (111)/Si(111)	73
III.2.3.b) InP et GaAs sur SrTiO ₃ (001)	74
III.3) Conditions de croissance et orientation du semiconducteur	75
III.3.1) Influence de la surface de l'oxyde	75
III.3.1.a) Reconstruction de la surface du STO(001)	75
III.3.1.b) Analyse par photoémission : le cas Ge/STO(001).....	77
III.3.1.c) Interprétation des résultats	80
III.3.2) Influence de la pression d'élément V	81
III.3.2.a) Analyse RHEED	81
III.3.2.b) Analyse XRD	83
III.3.2.c) Analyse AFM	84
III.3.2.d) Conclusion	85
III.3.3) Influence de la température de croissance	86
III.3.3.a) GaAs/STO(001)	86
III.3.3.b) InP/STO(001)	90
III.3.3.b.i) Analyse RHEED	90
III.3.3.b.ii) Analyse XRD.....	91
III.3.3.b.iii) Analyse AFM.....	92
III.3.4) Bilan sur l'influence des conditions de croissance sur l'orientation du semiconducteur	94
III.4) Formations de macles pendant la croissance d'InP sur STO(001) et sur Gd₂O₃/Si(111) ..	96
III.4.1) Introduction	96
III.4.2) Définition d'une macle	96
III.4.3) Les macles dans le système InP/Gd ₂ O ₃ (111).....	97
III.4.4) Les macles dans le système InP/STO	99
III.4.4.a) Mise en évidence de la présence de macles	99
III.4.4.b) Minimisation de la densité de macles pour le système InP/STO	101
III.5 Conclusion.....	102

III.1) Introduction

Ce chapitre présente en *Section III.2* les résultats expérimentaux concernant les premiers stades de croissance pour trois différents systèmes semiconducteurs/oxydes. Nous y détaillerons le mode de croissance, l'accommodation du désaccord paramétrique et les relations d'épitaxie notamment. La *Section III.3* est consacrée à l'étude de l'influence des conditions de croissance sur l'orientation du semiconducteur (propriétés chimiques de la surface d'oxyde, température de croissance (T) et pression d'élément V (Pv)). Enfin, l'étude de l'origine de macles formées lors de la croissance du semiconducteur sur oxyde est exposée en *Section III.4*.

III.2) Les premiers stades de la croissance

Dans cette section, nous analysons les premiers stades de croissance des systèmes InP/SrTiO₃(001), GaAs/SrTiO₃(001) et InP/Gd₂O₃/Si(111). Premièrement, les méthodes employées lors de la préparation des surfaces d'oxydes et des tampons de Gd₂O₃/Si (111) sont brièvement décrites. Nous présentons ensuite les modes de croissance des semiconducteurs sur oxydes ainsi que les spécificités d'une accommodation du désaccord paramétrique. Nous décrivons enfin les différentes relations d'épitaxies indirectes observées pour ces systèmes.

III.2.1) Préparation des oxydes et de leurs surfaces

III.2.1.a) Le substrat de SrTiO₃(001)

Les principaux résultats discutés dans ce chapitre concernant les systèmes semiconducteurs/STO ont été obtenus avec des substrats de SrTiO₃(001). La croissance et les sur des couches tampons de STO/Si sera décrite dans le chapitre suivant. Avant croissance du semiconducteur, les substrats de STO(001) sont nettoyés chimiquement dans une solution tamponnée d'HF/NH₄F de type commercial diluée à 4% pendant 30s, puis rincés pendant 10s dans de l'eau désionisée. Ceci conduit à la formation d'un plan terminal de TiO₂^[101, 102]. La Figure III.1 compare les morphologies de la surface du STO(001) mesurées par AFM avant, après préparation chimique et après un recuit à 600°C. Après la préparation de la surface, on observe l'apparition d'une succession de terrasses planes, séparées par des marches atomiques

de hauteur égale à une maille de SrTiO_3 , ce qui confirme que les plans terminaux de surface sont de même composition chimique (terminaison TiO_2). Une étude plus poussée de la chimie de la surface du $\text{STO}(001)$ est présentée dans la *Section III.3.1.b*.

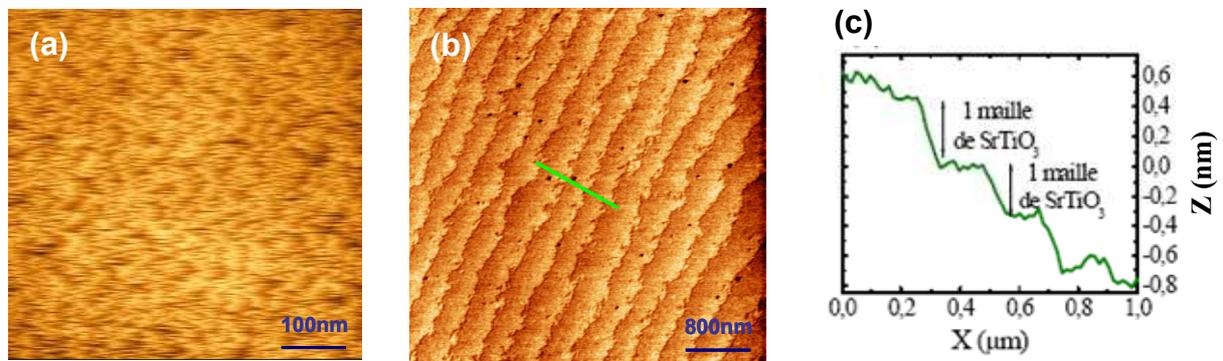


Figure III-1: Images AFM réalisés sur un substrat de STO (a) avant la préparation chimique et thermique (b) après la préparation chimique et thermique avec un profil de la coupe (c)

Après ce traitement chimique, différents traitements thermiques sous ultra vide peuvent être réalisés :

- Un recuit sous vide à 600°C pendant 30min permet d'éliminer l'essentiel des impuretés carbonées de surface. Après un tel recuit, la surface de $\text{STO}(001)$ est non reconstruite, et le digramme RHEED associée (Fig.III.2(a)) présente des raies de diffraction nettes indiquant une bonne cristallinité.
- Un recuit prolongé pendant 45 min à une heure à au moins 700°C conduit à la formation d'une reconstruction de surface (2×1) , correspondant à l'évaporation de l'oxygène de surface et à l'organisation des lacunes d'oxygène de surface ainsi formées.

Ces deux différentes surfaces et les diagrammes RHEED sont présentés sur la Fig.III.2 ci-dessous.

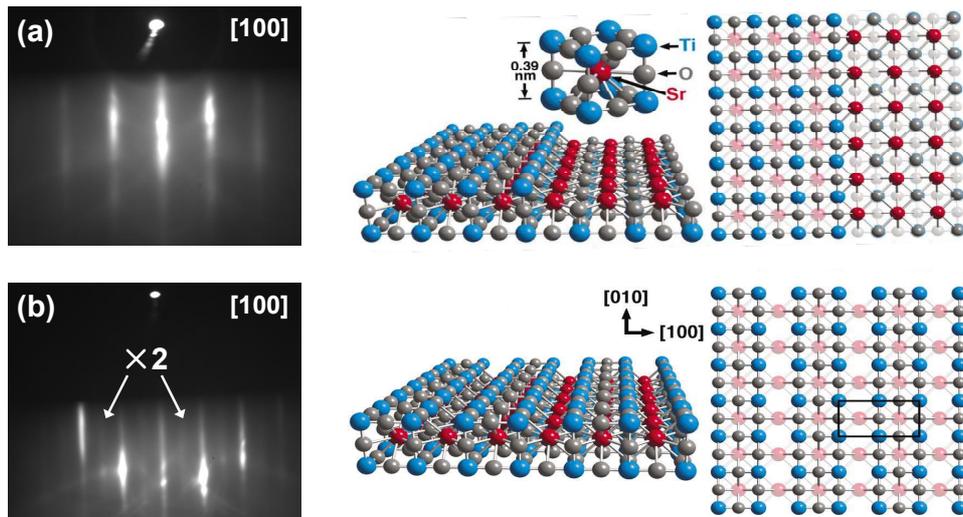


Figure III-2 : Diagrammes RHEED et structure de surface (a) du STO(001) non reconstruit (1×1) (b) STO(001) reconstruit (2×1)^[103]

III.2.1.b) Les couches tampon de Gd₂O₃(111)/Si(111)

Ces couches tampons sont épitaxiées dans le bâti *oxydes* de l'INL selon une procédure décrite à la Ref. [104]. Les substrats de Si (111) sont nettoyés chimiquement au HF puis recuit pendant une heure à 900°C sous ultravide dans le bâti EJM, ce qui conduit à l'obtention d'une reconstruction (7×7) du Si (111). La température est ensuite portée à 700°C pour l'épitaxie de Gd₂O₃ par évaporation au canon à électrons d'une cible cristalline de Gd₂O₃, sous une pression d'oxygène moléculaire de 5×10^{-6} Torr. La Figure III.3(a) présente une image AFM de la morphologie de surface du Gd₂O₃ sur Si.

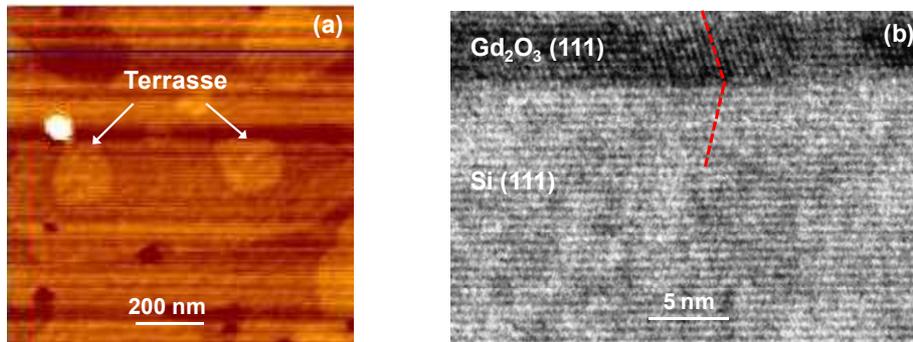


Figure III-3 : (a) Image AFM de la surface d'une couche de Gd₂O₃ épitaxiée sur Si(111). La surface présente des marches atomiques dont la hauteur correspondant a une monocouche de Gd₂O₃. (b) : Image TEM haute resolution d'une couche de Gd₂O₃ épitaxiée sur Si(111)

La surface présente des terrasses atomiques, montrant que la couche formée est assez plate. En plus, le Gd_2O_3 est monocristallin et monodomaine.

Après croissance, les tampons de $Gd_2O_3/Si(111)$ sont transférés à l'air puis dans le réacteur III-V, ils seront premièrement recuit sous atmosphère de O_2 à $600^\circ C$ pendant une heure dans une chambre adjacente au réacteur et connectée sous vide afin de supprimer les contaminations carbonées.

III.2.2) Mode de croissance du semiconducteur et accommodation du désaccord paramétrique

Dans cette section, nous analysons les propriétés structurales d'îlots de $GaAs/STO(001)$, d' $InP/STO(001)$ et d' $InP/Gd_2O_3/Si(111)$ déposés après la préparation de surface telle que décrite ci-dessous. Les îlots semiconducteurs sont formés par dépôt de 3 monocouches (MC) à $430^\circ C$ pour l' InP et $510^\circ C$ pour le $GaAs$, à une vitesse de croissance de $0.2MC/s$.

Pour les trois systèmes considérés, la croissance du semiconducteur est initialement 3D. Les coupes TEM des différents îlots obtenus sont présentées sur la Fig. III.4 : les îlots semiconducteurs se forment directement sur l'oxyde sans couche de mouillage, suivant le mode de croissance de Volmer-Weber. L'angle de contact de ces îlots est élevé (de l'ordre 40° pour InP/Gd_2O_3 , 60° pour $InP/SrTiO_3$ et 80° pour $GaAs/SrTiO_3$) indiquant une énergie d'interface élevée ^[105]. Par ailleurs, aucun défaut étendu n'est détecté dans les îlots, malgré leur fort volume et les forts désaccords paramétriques mis en jeu (7.9% pour le système InP/Gd_2O_3 , 6.3% pour le système InP/STO et 2.4% pour le système $GaAs/STO$).

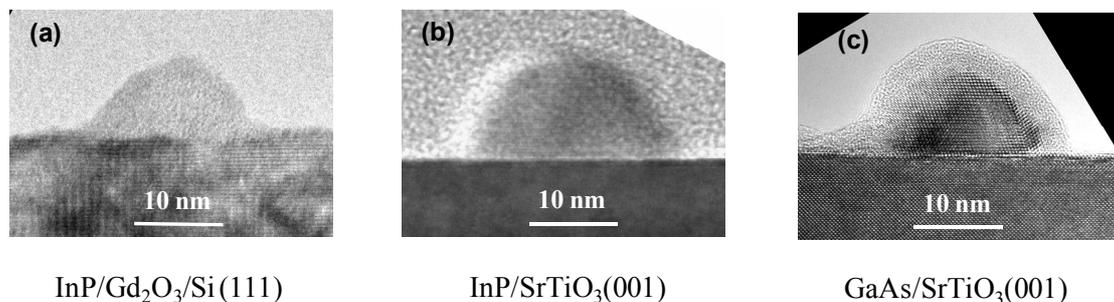


Figure III-4 : Coupe TEM d'un îlot (a) InP déposé sur $Gd_2O_3/Si(111)$ (b) InP déposé sur $STO(001)$ (c) $GaAs$ déposé sur $STO(001)$

L'évolution du paramètre de maille du semiconducteur au début de la croissance a été mesurée *in-situ* via une analyse RHEED pour les systèmes InP/Gd₂O₃/Si(111) et InP/SrTiO₃(001). Cette mesure est effectuée en suivant la distance sur les diagrammes RHEED entre la tâche transmise et l'une des tâches de diffraction du faisceau d'électron par les îlots, en fonction du temps. Les résultats sont présentés sur la Figure III.5. On peut observer que dès que les tâches de diffraction apparaissent (après un dépôt de l'équivalent d'environ 0.5Å de semiconducteur), le semiconducteur prend son paramètre de maille massif. L'absence de défauts étendus à la Fig.III.4 suggère néanmoins que le semiconducteur n'a pas subi de relaxation plastique.

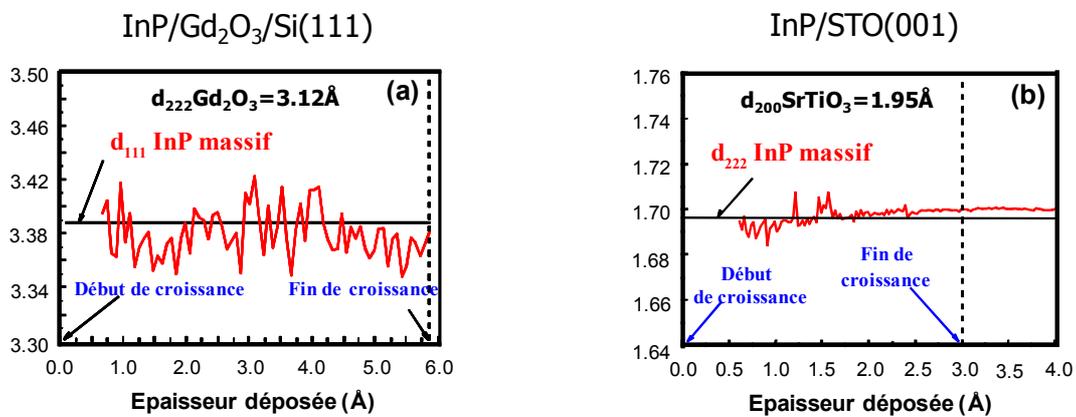


Figure III-5 : Evolution de la distance interreticulaire (a) 111 de l'InP/Gd₂O₃(111) (b) 222 de l'InP/STO(001) pendant les premiers stades de la croissance.

Une image TEM haute résolution de l'interface InP/STO associée à une image filtrée par transformée de Fourier sur laquelle on ne voit que les plans (200) du STO et les plans (220) de l'InP, qui sont alignés dans le plan de croissance (voir la *Section III.2.3.b*), sont exposées à la Fig. III.6(a). On peut observer sur la figure des dislocations régulièrement espacées et confinées dans le plan de l'interface. Concernant le système InP/STO, on dénombre une dislocation tous les 16 ou 17 plans (200) du STO, soit en moyenne une distance de $\Delta \sim 64$ nm. Le désaccord de maille accommodé par ces dislocations interfaciales peut alors être calculé par :

Equation III-1 :
$$\varepsilon = 1 / \Delta = 6.09\%$$

où ε est le désaccord de maille calculé, cette valeur est extrêmement proche du désaccord de maille effectif entre InP et STO à la température de croissance, qui est de 6.08% en prenant en compte la relation d'épitaxie indirecte entre InP et STO et la différence entre les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux. Ainsi, le désaccord de maille est entièrement accommodé par ce réseau de dislocations interfaciales.

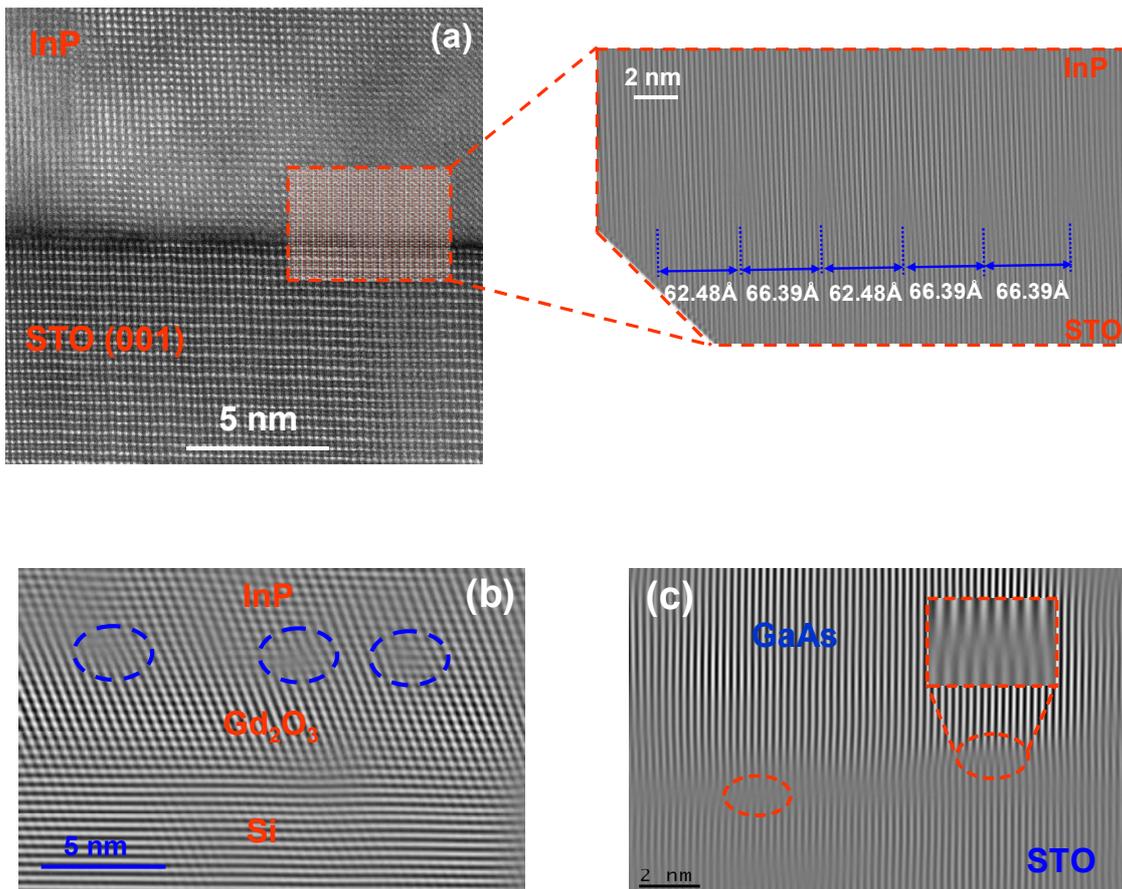


Figure III-6: (a) Vue TEM en haute résolution de l'interface InP(001)/STO(001), image filtrée de la zone de l'interface en insert, mettant en évidence la présence de dislocations interfaciales (b) Image TEM filtrée de l'interface (b) InP/Gd₂O₃ et (c) InP/STO. Les dislocations d'interfaces sont encerclées.

Des images filtrées équivalentes pour les interfaces InP/Gd₂O₃ et GaAs/STO sont également présentées sur les Figures III.6(b)-(c). Nous pouvons observer que les deux interfaces contiennent des dislocations, qui sont confinées à l'interface et ne se propagent pas dans les structures. De plus, la densité de dislocations interfaciales est exactement celle nécessaire pour accommoder l'intégralité du désaccord paramétrique entre les matériaux. La formation de ces dislocations interfaciales ne résulte pas d'une relaxation plastique d'une

couche initialement contrainte : elles se forment dès le début de la croissance, car pour ce système à fort désaccord de maille et à fort énergie d'interface, la formation de dislocations interfaciales est plus avantageuse énergétiquement, conformément aux analyses présentées dans le *Chapitre II*.

III.2.3) Orientation cristalline et relation d'épitaxie

III.2.3.a) InP/Gd₂O₃(111)/Si (111)

Le cliché de diffraction électronique réalisé sur une coupe TEM d'un échantillon contenant des îlots InP/Gd₂O₃/Si(111) est présenté sur la Figure III.7(a). Il permet de déterminer la relation d'épitaxie suivante entre l'InP et le Gd₂O₃ :

$$\begin{aligned} (111)_{\text{InP}} // (111)_{\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}} \\ [110]_{\text{InP}} // [110]_{\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Si}} \end{aligned}$$

Cette relation d'épitaxie est illustrée à la Figure III.7(b). Elle est directe et conduit à un désaccord de maille de ~7.9%. Les positions relatives des tâches de diffraction confirment par ailleurs que l'InP prend son paramètre de maille massif. Le cliché de diffraction de la Fig.III.7(a) indique enfin que l'InP contient des micromacles dont l'origine est commentée en détail par la suite.

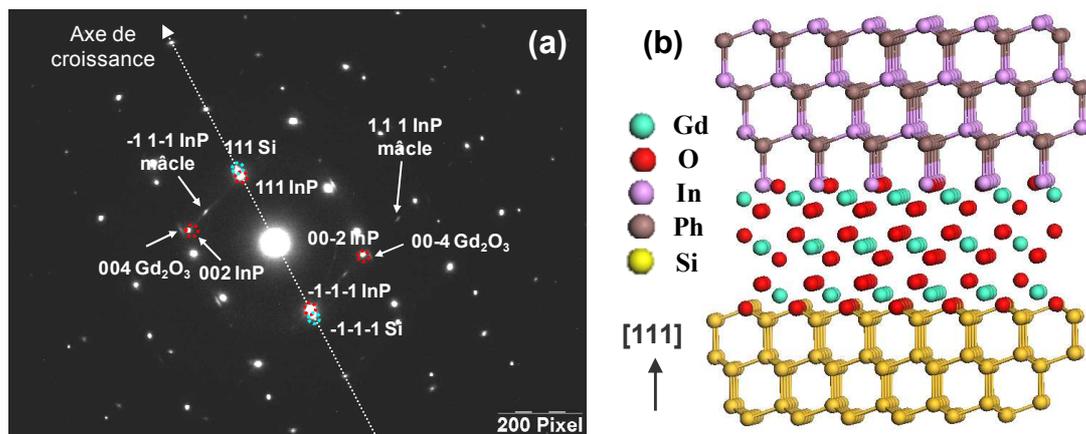


Figure III-7 : (a) Cliché de diffraction électronique d'un empilement InP/Gd₂O₃/Si(111).
(b) Illustration de la relation d'épitaxie entre l'InP(111) et le Gd₂O₃ (111)

III.2.3.b) InP et GaAs sur SrTiO₃(001)

Pour ces deux systèmes, l'orientation du semiconducteur dépend des conditions de croissance, comme nous le verrons dans la *Section III.3*. Deux relations d'épitaxie principales sont observées et illustrées à la Fig.III.8 dans le cas du système GaAs/STO :

Orientation (001)

Lorsque le semiconducteur est orienté (001) sur STO, la relation d'épitaxie entre le semiconducteur et STO est donnée par :

$$(001)_{SC} // (001)_{STO}$$

$$[110]_{SC} // [100]_{STO} \text{ et } [110]_{SC} // [010]_{STO}$$

Orientation (111)

Lorsque le semiconducteur est orienté (111) sur STO, la relation d'épitaxie entre le semiconducteur et STO suit:

$$(111)_{SC} // (001)_{STO}$$

$$[110]_{SC} // [100]_{STO} \text{ et } [-211]_{SC} // [010]_{STO}$$

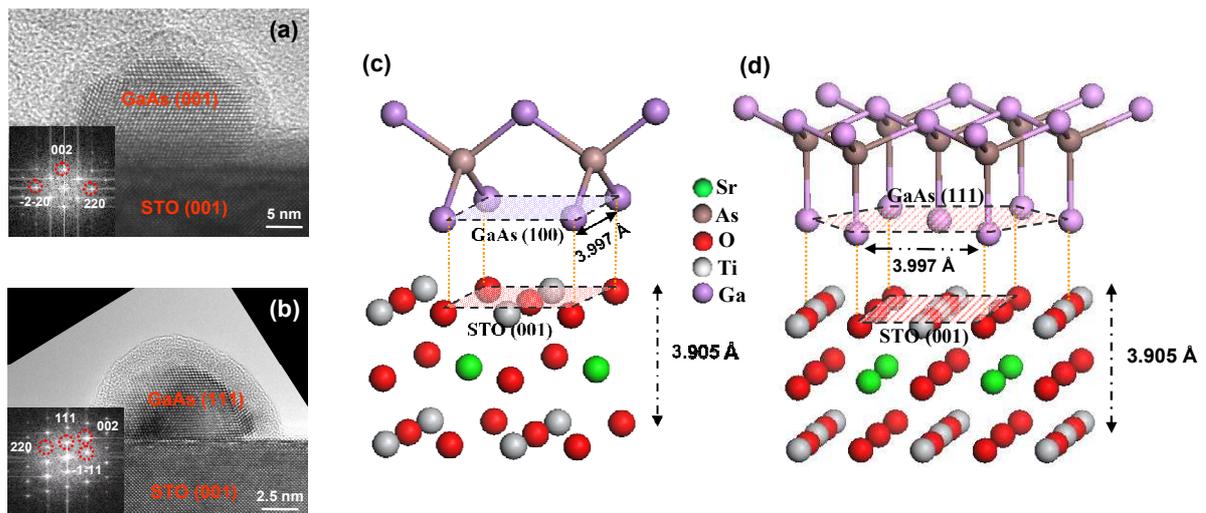


Figure III-8 : Vue TEM en coupe et le cliché de diffraction en encart d'un îlot de GaAs (a) orienté (001) (b) orienté (111) sur STO(001). Schéma de la relation d'épitaxie pour (c) GaAs(100)/STO(100) (d) GaAs(111)/STO(100)

L'orientation (001) du semiconducteur donne lieu à une croissance bidomaine dans cette configuration. Le désaccord de maille, isotrope dans cette configuration, est de 2.4% pour le système GaAs/STO, et de 6.7% pour le système InP/STO. L'orientation (111) du semiconducteur donne également lieu à une croissance bidomaine à ceci près que le désaccord de maille dans cette configuration est anisotrope : pour InP/STO, le désaccord est de $\sim 6.27\%$ le long des axes $\langle 110 \rangle$ de l'InP, et de $\sim 7.96\%$ le long des axes $\langle -211 \rangle$ de l'InP, alors que pour GaAs/STO, il est $\sim 2.4\%$ le long des axes $\langle 110 \rangle$ du GaAs et $\sim 3.8\%$ le long des axes $\langle -211 \rangle$ du GaAs.

III.3) Conditions de croissance et orientation du semiconducteur

Dans les sections suivantes, nous allons analyser la dépendance de l'orientation du réseau du semiconducteur en fonction des paramètres de croissance. Nous verrons que les reconstructions de la surface de l'oxyde, la température de croissance (T) et la pression d'élément V(P_V) influencent sensiblement l'orientation du semiconducteur.

III.3.1) Influence de la surface de l'oxyde

III.3.1.a) Reconstruction de la surface du STO(001)

Nous comparons ici deux échantillons pour lesquels 100 nm d'InP ont été déposés dans les mêmes conditions de croissance : $T=410^\circ\text{C}$, $P_p=4 \times 10^{-6}$ Torr et $v=0.2\text{MC/s}$. L'un des échantillons est déposé sur une surface de STO(001) propre et non reconstruite, et l'autre est déposé sur une surface de STO(001) propre reconstruite (2×1). Les clichés RHEED relevés après le dépôt d'InP le long de l'azimut $[100]$ du STO(001) sont comparés sur les Figures III.9(a)-(b). Rappelons en préambule que les tâches de diffractions sur le cliché peuvent être indexées, car la distance entre la tâche transmise et une tâche particulière est inversement proportionnelle à la distance inter réticulaire caractéristique de la famille de plans correspondants. Par ailleurs, l'angle entre la droite verticale passant par la tâche transmise et la droite passant par la tâche de diffraction considérée correspond à l'angle que forme la famille de plans correspondante avec le plan de croissance ^[106, 107]. Les deux clichés de la Fig. III.9 indiquent ainsi que l'InP épitaxié sur STO non reconstruit est orienté (111), alors que l'échantillon épitaxié sur STO reconstruit (2×1) est orienté (001).

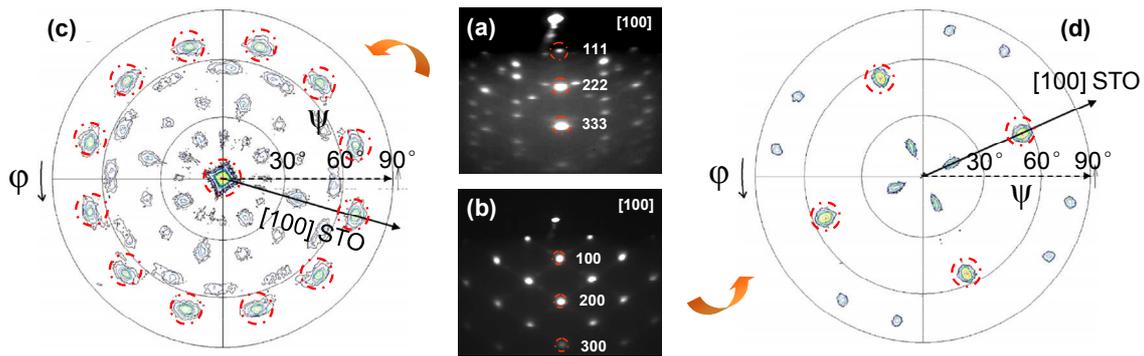


Figure III-9: Diagrammes RHEED relevés après croissance de 100nm d'InP épitaxié sur (a) STO(100) non reconstruit (b) STO(100) reconstruit. (c) et (d) : Figures de pôles 111 observées par diffraction de rayons X sur des couches d'InP épitaxiées sur STO (001) non reconstruit (a gauche) et sur STO(001) reconstruit (à droite)

Des analyses XRD ont été menées par L. Largeau au LPN, pour obtenir plus d'informations sur les orientations cristallographiques des deux échantillons. Les figures de pôle des réflexions (111) de l'InP pour les deux échantillons sont présentées sur la Figure III.9(c)-(d). Elles confirment les résultats déduits de l'analyse RHEED : pour l'échantillon épitaxié sur STO non reconstruit (Figure III.9(c)), on relève un pic central intense ainsi qu'un jeu de 12 pics à $\Psi = 70.5^\circ$, 70.5° correspondant à l'angle entre deux familles de plans (111) dans la structure blende de zinc de l'InP, autrement dit, l'InP est orienté (111) sur STO (001). De plus, les plans (111) présentent une symétrie d'ordre 6 dans l'InP. La symétrie d'ordre 12 observée sur la figure de pôle indique une croissance bidomaine. La figure de pôle montre par ailleurs que la relation d'épitaxie dans le plan est bien conforme à celle indiquée dans la Section III.2.3.b, à savoir que l'InP aligne ces directions [110] et [-221] avec les directions de type [100] du plan (001) du STO. Pour l'échantillon épitaxié sur STO (001) reconstruit (2×1) (Figure III.9(d)), on observe un jeu de 4 pics intenses à $\Psi = 54.7^\circ$, correspondant à l'angle entre les plans (001) et (111) dans la structure de l'InP. Ces éléments indiquent que l'InP est majoritairement orienté (001) dans cet échantillon. Par ailleurs, la figure de pôle montre également que la croissance de l'InP est bidomaine, ce dernier alignant ces directions [110] dans le plan de croissance aux directions [100] et [010] de la surface (001) du STO. On note que les deux figures de pôle présentent par ailleurs des tâches supplémentaires, qui ne sont pas cerclées. Ceux-ci correspondent à des orientations parasites que nous commenterons en détails par la suite.

La même tendance est observée concernant le système GaAs/STO. La Figure III.10 présente les clichés RHEED relevés selon l'azimut [100] du STO après le dépôt de 3 MC de GaAs sur STO non reconstruit (Figure III.10(a)) et reconstruit (2×1) (Figure III.10(b)) avec les conditions de croissance suivantes : $T=430^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{As}}=3.2 \times 10^{-6}$ Torr, $v=0.2\text{MC/s}$ et $L_{\text{GaAs}}=3\text{MC}$.

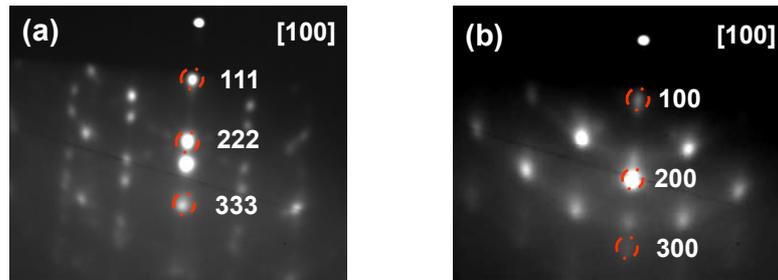


Figure III-10 : Diagrammes RHEED relevés après croissance de 3MCs de GaAs épitaxié sur (a) STO(001) non reconstruit (b) STO(001) reconstruit.

L'indexation de ces clichés indique que dans les deux cas, des îlots orientés (001) et (111) sont présents simultanément : l'échantillon épitaxié sur STO non reconstruit est majoritairement orienté (111), alors que l'échantillon épitaxié sur STO (001) reconstruit (2×1) est majoritairement orienté (001).

III.3.1.b) Analyse par photoémission : le cas Ge/STO(001)

Afin de mieux comprendre la corrélation entre l'orientation cristalline du semiconducteur et la reconstruction de la surface du STO(001), nous avons mené une étude par photoémission du système Ge/STO au synchrotron SOLEIL, en collaboration avec Mario El-Kazzi. Le Ge a été choisi pour cette étude, car l'utilisation de phosphore ou d'arsenic est interdite dans les synchrotrons pour des raisons de sécurité. Rappelons en préambule que la plupart des reconstructions de surface du STO(001) sont associées à l'évaporation d'oxygène et à la réorganisation à la surface de l'oxyde des lacunes d'oxygène ainsi formées^[108, 109]. En conséquence et contrairement au Si, Ge et III-V, les reconstructions de surface du STO conduisent à une augmentation de l'énergie de surface du matériaux^[110, 111], car elles représentent un écart à la stœchiométrie de surface la plus stable, à savoir TiO_2 pour le STO.

Nous avons tout d'abord nettoyé chimiquement un substrat de STO (001) comme indiqué à la Section III.2.1, et recuit ce substrat sous vide à 500°C pendant une nuit afin d'éliminer toutes les contaminations carbonées. Ensuite, le substrat est chauffé par passage de courant sous vide, cette technique présente l'avantage de conduire à l'établissement d'un gradient thermique (de 400°C à 1100°C) le long de la diagonale de l'échantillon dans notre configuration expérimentale, permettant d'analyser l'effet de la température de recuit sur la physicochimie de surface en une seule expérience. Les niveaux de cœurs Sr3d et Ti3p sont mesurés en fonction de la température de recuit par variation de position sur l'échantillon. L'énergie incidente pour les mesures est faible (~ 200 eV), conduisant à une forte sensibilité à la surface. Le rapport d'intensité Sr3d/Ti3p reste constant et égal à celui attendu concernant le STO massif sur toute la surface. Ceci montre que le STO n'a perdu ni Sr, ni Ti quelque soit la température de recuit. Après cette mesure, nous avons déposé l'équivalent de 1/25 de MC de Ge sur la surface du STO(001), et mesuré les spectres du niveau de cœur Ge3d en fonction de la température de recuit, et donc de la chimie de la surface. Ces expériences sont résumées à la Fig.III.11.

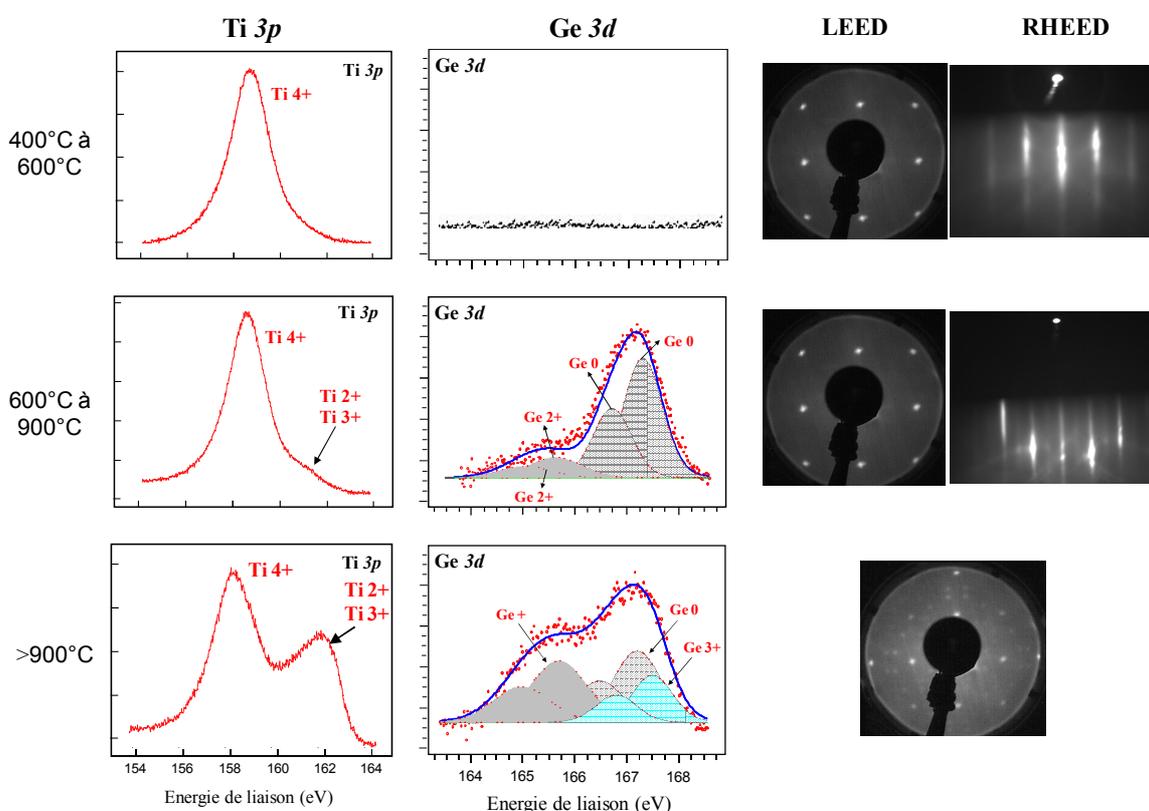


Figure III-11 : Spectres XPS des niveaux de cœur Ti3p, Ge3d du 1/25 MC de Ge déposé sur STO(001) à différente température de recuit et les diagrammes LEED et RHEED correspondantes

Sur cette figure, les images LEED ont été enregistrées *in-situ* pendant les expériences à SOLEIL, alors que les images RHEED ont été enregistrées dans notre laboratoire dans le bâti d'EJM, après traitement des substrats identiques à ceux effectués à SOLEIL. L'évolution de l'allure des spectres $Ti3p$ est typique d'une surface perdant de l'oxygène : des pics correspondant aux sous-oxydes $Ti3+$ (stœchiométrie Ti_2O_3) et $Ti2+$ (stœchiométrie TiO) apparaissent de manière simultanée et sont de plus en plus intenses lorsque la température augmente au-delà de $600^\circ C$. La contribution $Ti2+$ est dominante (d'un facteur 2 environ) dans ces spectres, indiquant une stœchiométrie de surface majoritairement TiO , comme dans la phase stable rutile de l'oxyde TiO_2 . Au-delà de $900^\circ C$, une reconstruction $R45^\circ \sqrt{5} \times \sqrt{5}$ typique ^[112] d'une surface de $STO(001)$ très pauvre en oxygène est détectée par analyse LEED. Malheureusement, cette température est inaccessible dans notre bâti d'épitaxie, l'image RHEED pour cette température est donc absente. Entre $600^\circ C$ et $900^\circ C$, la reconstruction (2×1) commentée est détectée en RHEED, mais pas en LEED probablement du fait d'une sensibilité limitée du système LEED utilisé lors de ces expériences. Le spectre du niveau de cœur $Ge3d$ dépend fortement de l'état initial du STO. En deçà de $600^\circ C$, la surface présente une stœchiométrie de type TiO_2 et est non reconstruite, le Ge n'accroche pas sur la surface de STO à la température à laquelle il est déposé. Lorsque la surface présente des sous-oxydes de titane et est reconstruite (2×1) selon le RHEED, le Ge accroche à la surface sous la forme d'îlots, d'où la présence d'un pic intense en position $Ge0$, qui correspond au Ge dans sa configuration chimique massive détectée sur le spectre. De plus, la présence du pic $Ge2+$ sur le spectre $Ge3d$ indique que dans les conditions de préparation de surface du STO, le Ge est lié à deux oxygènes de surface. Enfin, lorsque le STO est recuit au-delà de $900^\circ C$, deux composantes supplémentaires sont détectées sur le spectre $Ge3d$: des états $Ge+$ et $Ge3+$. Ils signifient que plusieurs types de configurations de l'interface sont détectées dans les conditions de préparation de la surface STO, à savoir Ge lié à un oxygène ($Ge+$), Ge lié à deux oxygènes ($Ge2+$) et Ge lié à trois oxygènes ($Ge3+$).

Ces expériences permettent de tirer les conclusions suivantes pour le système Ge/STO :

- Pour que le Ge accroche à la surface, il faut que cette dernière soit « activée » en perdant de l'oxygène. Dans son environnement TiO_2 massif, la surface du STO est inerte et réagit peu avec le Ge. Ceci est consistant avec le fait que dans le STO, la perte d'oxygène conduit à une augmentation de l'énergie de la surface TiO_2 , et donc à une augmentation de sa réactivité.

- Concernant une surface STO terminée TiO_2 ayant perdu de l'oxygène et reconstruite (2×1) , le Ge est lié avec deux oxygènes de la surface du STO.

III.3.1.c) Interprétation des résultats

Nous analysons ici l'ensemble des résultats concernant l'influence de la chimie et de la reconstruction de surface terminée TiO_2 du STO (001) sur l'orientation du semiconducteur. Le motif de base pour les réseaux cristallins des III-V et du Ge est un tétraèdre. Pour un semiconducteur orienté (111) sur STO, la configuration interfaciale la plus probable est illustrée sur la Figure III.12, et consiste en une liaison interfaciale par tétraèdre entre le semiconducteur et l'oxyde. A l'inverse, deux liaisons interfaciales par tétraèdre entre le semiconducteur et l'oxyde conduisent à une orientation (001) du semiconducteur. Par ailleurs, dans le cas des III-V, il est probable que les liaisons d'interface soient du type III-O et non V-O, les oxydes d'éléments III étant bien plus stables que les oxydes d'éléments V ^[113, 114]. Cette hypothèse a par ailleurs été vérifiée avec des mesures issues d'analyses XPS, non présentées ici.

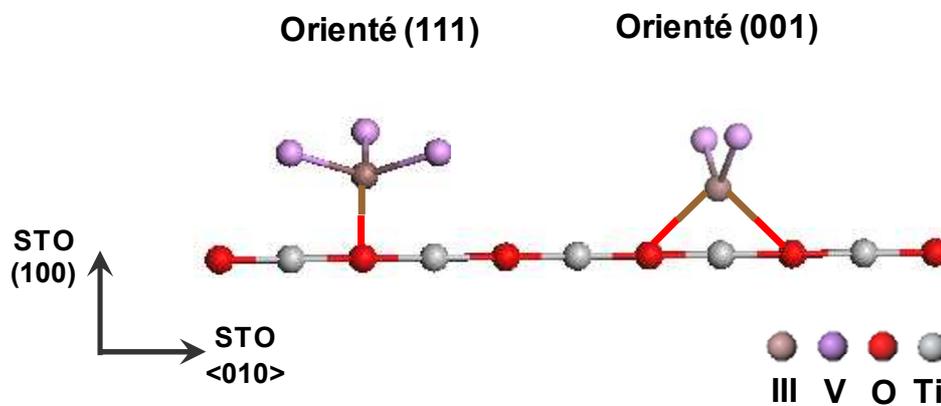


Figure III-12 : III-V orienté (100) et (111) sur STO(001)

Les expériences de photoémission menées à SOLEIL indiquent que lors des conditions de préparation de la surface du STO, conduisant notamment à l'observation en RHEED d'une reconstruction (2×1) , le Ge est lié à deux oxygènes de la surface du STO, ce qui correspond à une orientation (001). Les résultats présentés dans la *Section III.3.1.a* montrent que les III-V sont également orientés (001) lorsqu'ils sont épitaxiés sur une surface reconstruite (2×1) . Au

contraire, lorsqu'ils sont épitaxiés sur une surface non reconstruite, ils sont orientés (111). Mais concernant le cas du Ge, celui-ci ne parvient pas à s'accrocher sur une surface de STO(001) non reconstruite dans les conditions expérimentales utilisées à SOLEIL. L'ensemble de ces observations tend à démontrer que la formation de sous oxydes de titanes qui conduit à la reconstruction (2×1) de la surface du STO(001) catalyse l'accroche du Ge ou de l'élément III, favorisant la formation de deux liaisons Ge-O ou III-O à l'interface et ainsi conduisant à une orientation majoritairement (001) du semiconducteur. Nous verrons cependant dans les sections qui suivent que la reconstruction de surface du STO n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour l'orientation du semiconducteur.

III.3.2) Influence de la pression d'élément V

En vue d'étudier l'effet de la pression des éléments V sur l'orientation du semiconducteur, nous avons élaboré une série d'échantillons GaAs/STO pour différents flux d'As. Ces échantillons ont été épitaxiés sur une surface de STO(001) reconstruite (2×1) en utilisant la procédure de préparation de surface décrite à la *Section III.2.1.a*. Pour ces cas, nous avons fait varier la pression d'As entre 1.2×10^{-7} et 1.0×10^{-5} Torr. Les autres paramètres de croissance sont conservés à l'identique pour tous les échantillons : $T=430^\circ\text{C}$, $v=0.2\text{MC/s}$, 3MC de GaAs déposées.

III.3.2.a) Analyse RHEED

La Figure III.13 montre les clichés RHEED relevés selon l'azimut [100] du STO(001) après le dépôt de GaAs sur STO(001) sous différentes pressions d'As. L'allure générale des clichés RHEED dépend de la pression d'As :

- Lorsque $P_{\text{As}} < 3.2 \times 10^{-6}$ Torr (Figure III.13(a)-(d)), les clichés sont dominés par un jeu de tâches de diffraction, indexés par la lettre 'a' sur la Fig.III.13(a). Ce groupe de tâches résulte de la diffraction des îlots GaAs orientés (001), les orientations dans le plan étant définies par GaAs[110]//STO[100] et GaAs[110]//STO[010] (voir *la section III.1.a*).

- Lorsque $P_{As} > 3.2 \times 10^{-6}$ Torr (Fig.III.13(e)-(h)), un autre jeu de tâches de diffraction apparaît, désigné par la lettre ‘b’ sur la Figure III.13(e). Ce groupe de tâches correspond à la diffraction des îlots orientés (111), avec $[110]GaAs//[100]STO$ et $[-221]GaAs//[010]STO$ dans le plan de croissance.

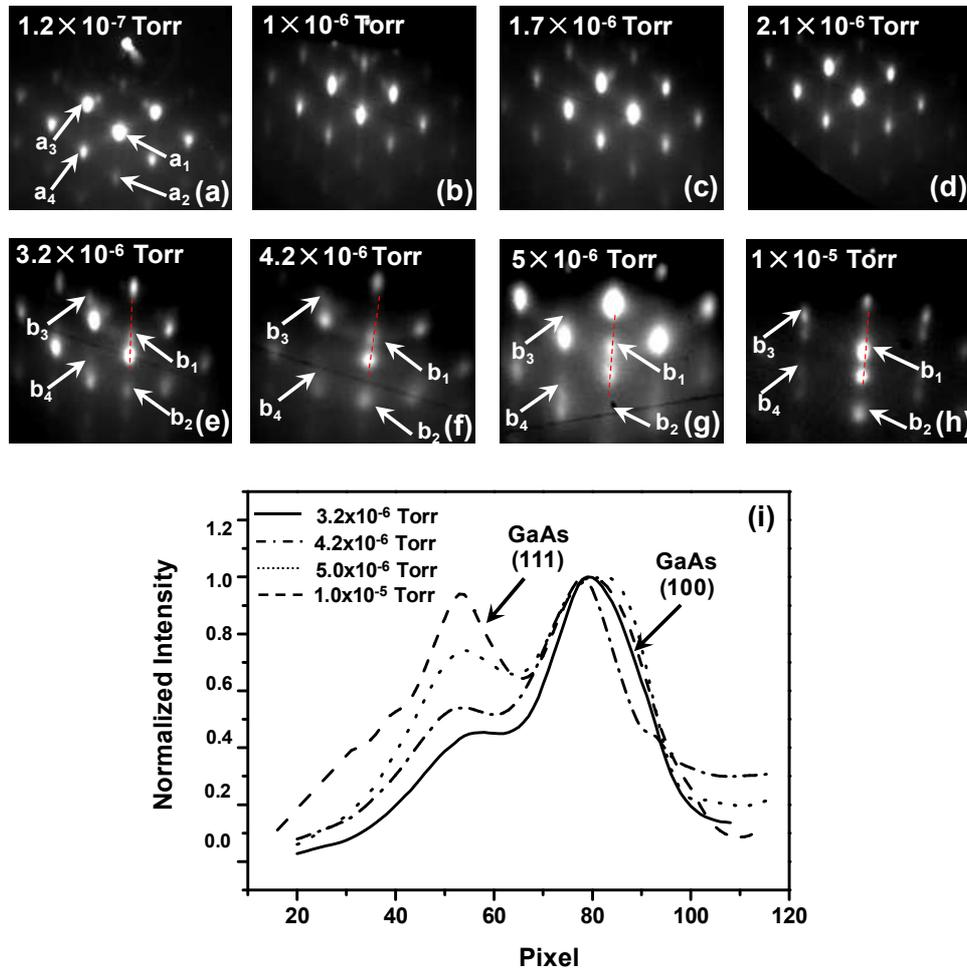


Figure III-13: (a)-(h) Diagramme RHEED relevés après le dépôt de 3MCs GaAs sur STO(001) sous différente pression d’As. (i) Profils d’intensité extraits des Fig.13(e) à (h) le long des lignes pointillés

Les profils d’intensité extraits des Figure III.13(e) à (h) le long des lignes pointillés sont présentés sur la Figure III.13(i) et permet de constater que l’intensité de la diffraction des tâches de GaAs(111) augmente en augmentant P_{As} , indiquant que la proportion d’îlots orientés (111) augmente lorsque la pression d’As augmente.

III.3.2.b) Analyse XRD

Afin de confirmer cette l'évolution des orientations en fonction de P_{As} , une série de quatre échantillons (Echantillon A: $P_{As}=1\times 10^{-6}$ Torr, Echantillon B: $P_{As}=3.2\times 10^{-6}$ Torr, Echantillon C: $P_{As}=5\times 10^{-6}$ Torr et Echantillon D: $P_{As}=1\times 10^{-5}$ Torr) a été étudiée par diffraction des rayons X. Nous avons effectué des mesures de diffraction dans le plan pour ces quatre échantillons. Des ϕ -scans des réflexions 220 du GaAs ont été relevés. Ces mesures consistent à mettre le diffractomètre en condition de Bragg pour ces réflexions dans le plan, et à faire tourner l'échantillon autour de l'axe de croissance afin de détecter d'une part la multiplicité associée à ces familles de plans et d'autre part l'angle entre deux plans successifs.

Les îlots GaAs orientés (001) et (111) présentent des plans (110) perpendiculaires à la surface, tel qu'illustré sur la Figure III.14(a). Pour les îlots orientés (001), les plans (110) ont une symétrie quatre alors que les plans des îlots orientés (111) ont une symétrie douze du fait de la croissance bidomaine du GaAs orienté (111).

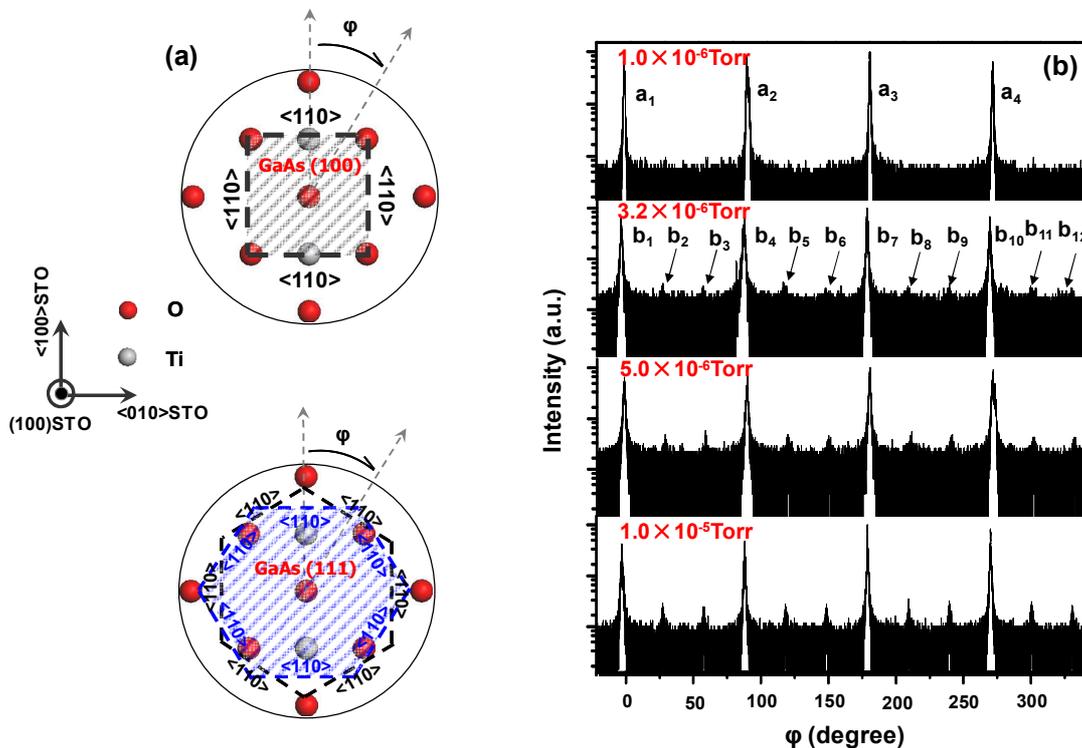


Figure III-14 : (a) Schéma des plans GaAs(100) et GaAs(111), avec les plans (110) perpendiculaires à la surface du STO(100) (b) ϕ -scan dans le plan des réflexions du GaAs(220)

Les φ -scans issus des réflexions de GaAs (220) pour les quatre échantillons sont présentés sur la Fig.III.14(b). Concernant l'échantillon A ($P_{As}=1\times 10^{-6}$ Torr), un pic est détecté tous les 90° (marqué 'a' sur la figure), indiquant que le GaAs est orienté (001). Pour les échantillons B ($P_{As}=3.2\times 10^{-6}$ Torr), C ($P_{As}=5\times 10^{-6}$ Torr) et D ($P_{As}=1\times 10^{-5}$ Torr), les pics de diffraction supplémentaires sont détectés à $\varphi = 30, 60, 120, 150, 210$ et 240° . Ils correspondent à la diffraction des îlots orientés (111). De plus, l'intensité des pics correspondant aux îlots orientés (111) croît avec la pression d'As, indiquant que la proportion des îlots orientés (111) augmente avec la pression d'As. Ceci est en accord avec la tendance issue de l'analyse RHEED. Notons que dans ces cas, la proportion exacte d'îlots orientés (111) ne peut pas être déduite avec les intensités relatives des pics de diffraction, car pour $\varphi=0, 90, 180$ et 270° , les plans (200) du STO contribuent aussi à la diffraction du fait de la résolution limitée de notre configuration de mesure.

III.3.2.c) Analyse AFM

La morphologie de surface de tous les échantillons précédemment décrits a été étudiée également par AFM. La Figure III.15(a) montre une image AFM obtenue avec l'échantillon correspondant à $P_{As}=3.2\times 10^{-6}$ Torr. A cette pression, la densité d'îlots est $\sim 4.7\times 10^{11}$ cm^{-2} . L'évolution de la densité d'îlots en fonction de P_{As} est présentée à la Figure III.15(b). On distingue clairement deux régimes dans cette évolution, corrélés à l'orientation du GaAs.

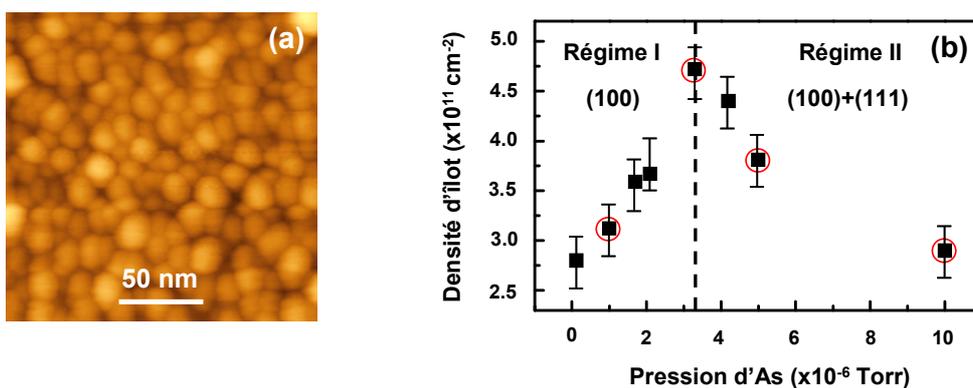


Figure III-15 : (a) Image AFM de l'échantillon déposé sous une pression d'As de 3.2×10^{-6} Torr
(b) Evolution de la densité d'îlots en fonction de la pression d'As.

Dans le régime I ($P_{As} < 3.2 \times 10^{-6}$ Torr), GaAs est orienté (001), la densité des îlots augmente avec P_{As} , alors que dans le régime II ($P_{As} > 3.2 \times 10^{-6}$ Torr), GaAs est orienté (001) et (111), la densité des îlots diminue lorsque P_{As} augmente. L'évolution observée lors du régime I est typique d'un processus de germination limité par la diffusion^[115, 116]. L'augmentation de P_{As} conduit à la diminution de la longueur de diffusion λ des adatoms de Ga et à une augmentation de la densité d'îlots. Au contraire, lors du régime II, λ croît en augmentant P_{As} , comme le montre la diminution de la densité d'îlots. Dans ce régime, les analyses XRD et RHEED indiquent que la quantité d'îlots orientés (111) augmente lorsque P_{As} augmente. Nous avons également expliqué à la *Section III.3.1.c* que les îlots orientés (111) forment une liaison par tétraèdre avec la surface du STO, alors que les îlots orientés (001) forment deux liaisons par tétraèdre avec la surface du STO. Ainsi, les îlots orientés (111) sont issus d'espèces diffusantes moins liées à la surface que celles qui donnent lieu à la formation d'îlots orientés (001). La longueur de diffusion moyenne des espèces diffusantes augmente donc lorsque la densité d'îlots orientés (111) augmente, comme l'indique la Figure III.15(b).

III.3.2.d) Conclusion

Les résultats présentés précédemment permettent de conclure sur l'effet de la pression d'As sur l'orientation des îlots GaAs/STO, qui résulte d'une compétition entre les liaisons Ga-O et liaisons les Ga-As : aux faibles pressions d'As, la probabilité de former des liaisons Ga-As est relativement faible, et chaque atome de Ga forme deux liaisons avec l'As et deux liaisons l'O de surface, donnant lieu à des îlots orientés (001). Lorsque la pression d'As augmente, la probabilité de former des liaisons Ga-As augmente, et la configuration « 1 atome de Ga lié à 3 atomes d'As » est de plus en plus probable, la quantité d'îlots orientés (111) augmente donc. Parallèlement à cette augmentation, on observe une augmentation de la longueur de diffusion des espèces diffusantes car les espèces dont sont issues des îlots orientés (111) sont moins liées à la surface que les espèces dont sont issues des îlots orientés (001).

III.3.3) Influence de la température de croissance

III.3.3.a) GaAs/STO(001)

Pour étudier l'influence de la température de croissance sur l'orientation du semiconducteur, nous avons réalisé une série d'échantillons de GaAs/STO déposés à différentes températures de croissance (400°C à 600°C). Le GaAs a été déposé sur des substrats de STO(001) non reconstruits. Les autres paramètres tels que la vitesse de croissance, la pression d'As et le nombre de monocouche de GaAs déposé ont été gardés constants à respectivement 0.2 MC/s, 5×10^{-6} Torr et 3 monocouches de GaAs déposé.

La Figure III.16 présente les images AFM des échantillons déposés à 400°C, 450°C, 480°C, 510°C et 550°C. Ces images indiquent clairement que deux populations d'îlots coexistent sur toute la gamme de température. Des gros îlots, dont le diamètre est de l'ordre de la cinquantaine de nm coexistent avec des îlots nettement plus petit, présentant un diamètre de l'ordre de la dizaine de nm, par contre, ces valeurs sont surestimées du fait des effets de convolution de pointe typiques de l'AFM.

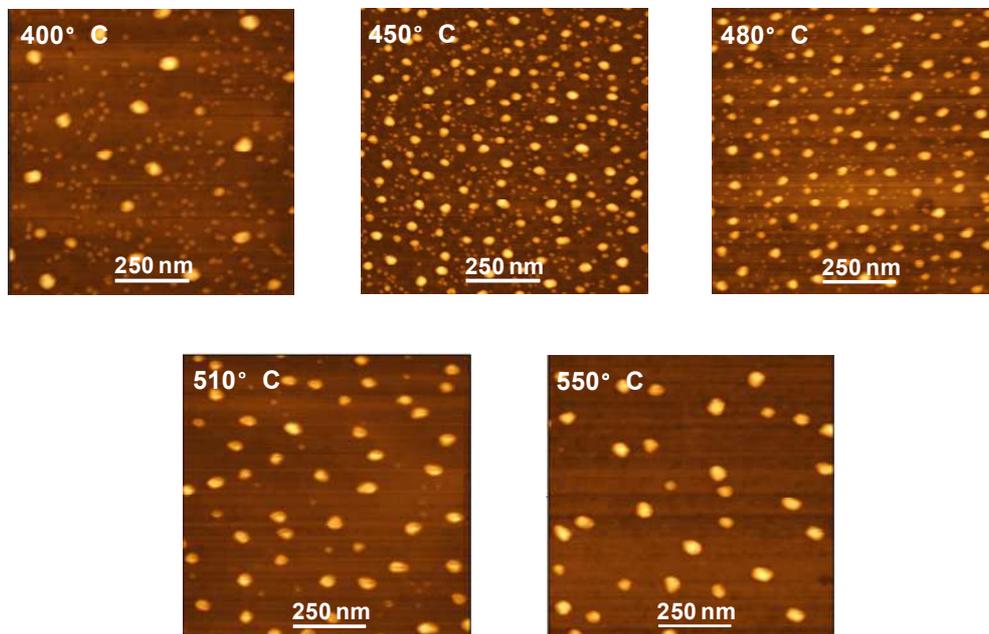


Figure III-16 : Images AFM des îlots GaAs sur STO(001) à différentes températures de croissance

Des analyses TEM ont été menées, par L. Largeau du LPN sur l'échantillon déposé à 450°C. Deux orientations différentes des îlots GaAs sont détectées, pour lesquels les images TEM et les images FFT associées sont présentés sur la Figure III.17. Les grands îlots correspondent au GaAs orienté (100), avec GaAs[110]//STO[100] et GaAs[110]//STO[010] dans le plan de croissance alors que les petits îlots correspondent au GaAs orienté (111) sur STO (001) avec GaAs[110]//STO[100] et GaAs[-221]//STO[100] dans le plan de croissance, comme c'est le cas des îlots GaAs épitaxiés sur STO reconstruit à forte pression d'Arсениc (voir Section III.3.2).

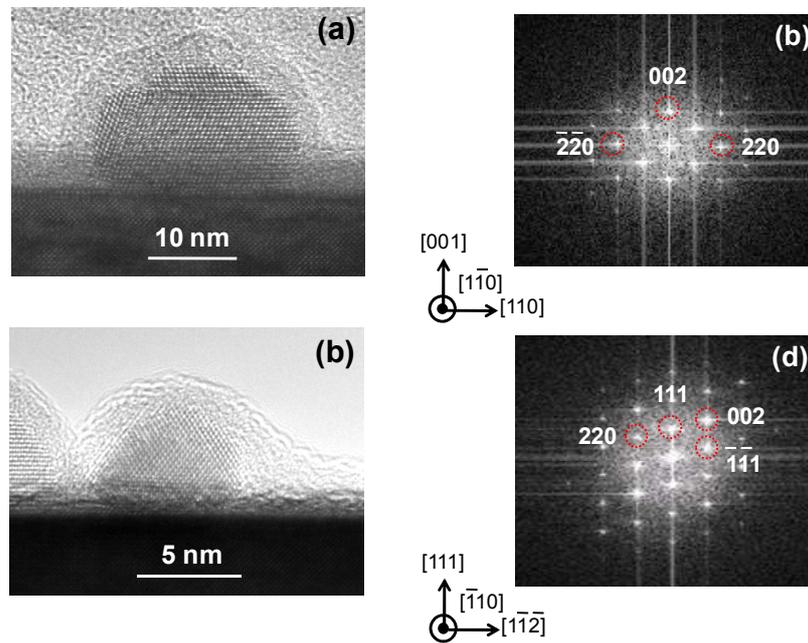


Figure III-17: Images TEM en coupe transverse et transformées de Fourier associées d'îlot GaAs orienté (100) (a)-(b), d'îlot GaAs orienté (111) (c)-(d)

Nous avons également procédé à une analyse statistique basée sur des images TEM de l'orientation des îlots en fonction de leur hauteur. Les résultats sont comparés avec la distribution en hauteur des îlots déduite des images AFM de l'échantillon épitaxié à 450°C à la Figure III.18. Ceci indique une forte corrélation entre la taille des îlots et leurs orientations : les îlots orientés (111) sont les îlots de petite dimension en TEM et en AFM, et les îlots orientés (001) sont les îlots de grande dimension, en TEM comme en AFM.

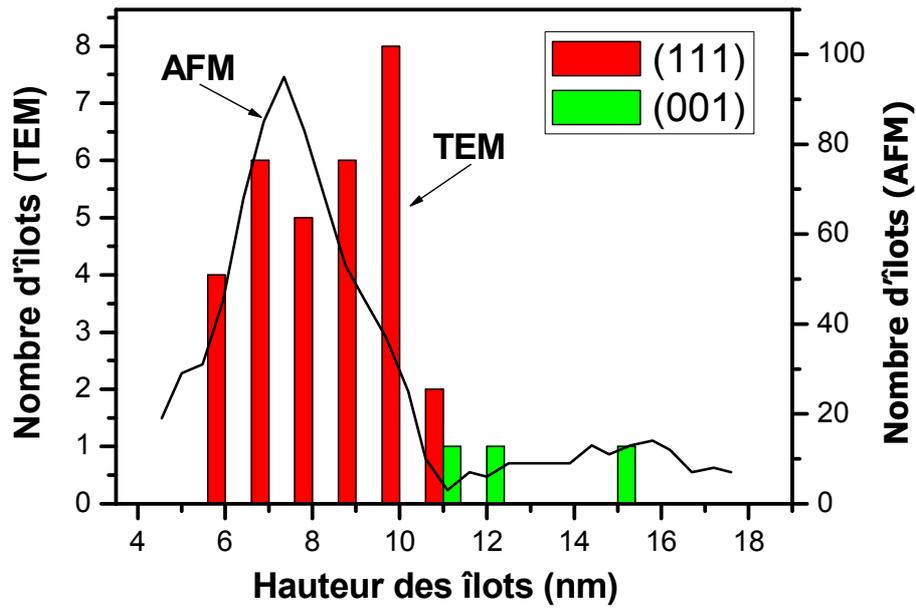


Figure III-18: Distribution de la hauteur des îlots mesurée par AFM (ligne continue) et TEM pour les îlots de GaAs orientés (001) (en vert) et orienté (111) (en rouge)

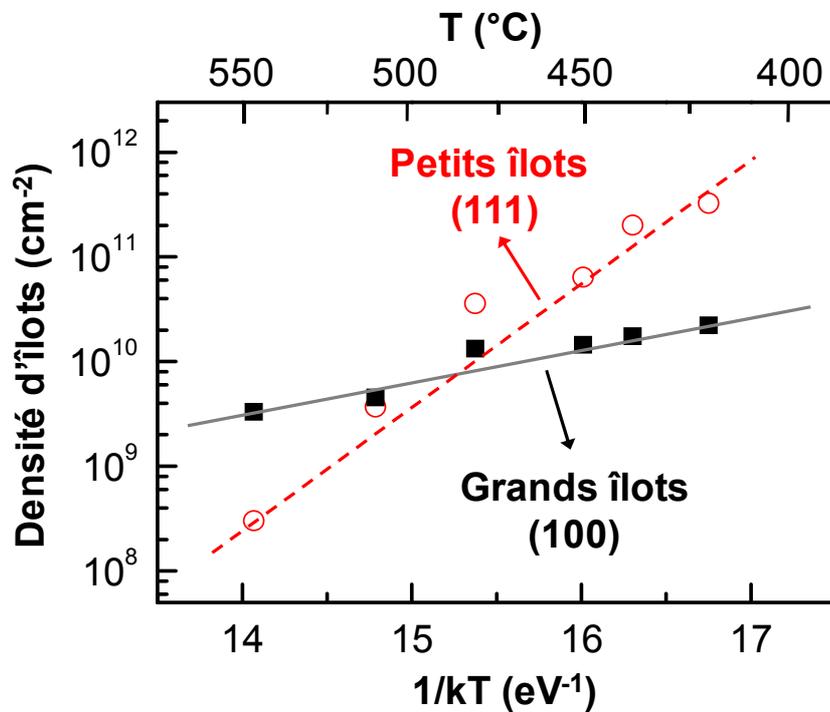


Figure III-19: Evolution de la densité des grands îlots et des petits îlots en fonction de 1/kT

L'évolution de la densité d'îlots de chaque population est représentée en fonction de la température de croissance à la Figure III.19, sous la forme d'un diagramme d'Arrhénius (logarithme de la densité en fonction de $1/kT$, où T est la température et k la constante de Boltzmann). Dans cette représentation, l'évolution de la densité est exponentielle pour les deux populations, ce qui indique que dans les deux cas, la densité est limitée par un processus de diffusion ou un processus de désorption des espèces adsorbées à la surface ^[117] sur toute la gamme de température considérée. Par ailleurs, ces processus sont indépendants pour les deux populations d'îlots. Ils sont chacun caractérisés par une énergie d'activation, qui peut être extraite des pentes des droites à la Fig.III.19. Ces énergies d'activations extraites sont respectivement :

$$E_{111} = 890 \pm 30 \text{ meV pour les petits îlots orientés (111)}$$

$$E_{001} = 270 \pm 45 \text{ meV pour les gros îlots orientés (001)}$$

E_{001} est plus petit que E_{111} . Si les densités des deux populations d'îlots étaient limitées par la diffusion des adatoms de surface, ceci signifierait que l'énergie d'activation de la diffusion de surface est plus grande pour les îlots orientés (111) que pour les îlots orientés (001), autrement dit que les îlots orientés (111) sont plus fortement liés à la surface que les îlots orientés (001). Ceci est en contradiction avec les résultats commentés dans les sections précédentes, indiquant que les îlots orientés (111) forment une seule liaison Ga-O avec le substrat, alors que les îlots orientés (001) en forment deux. Il est donc plus probable que l'évolution de la densité des îlots orientés (001) soit limitée par la diffusion des espèces de surface, alors que celle des îlots orientés (111) soit limitée par la désorption des espèces de surface. Ceci est par ailleurs confirmé par le fait que les îlots orientés (111) disparaissent de la surface du substrat (entre 550 et 600°C) bien avant les îlots orientés (001), et ce malgré une densité plus forte à 450°C.

Les résultats présentés dans cette section permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Dans la gamme de température considérée, sur substrat de STO(001) non reconstruit, deux types d'îlots GaAs coexistent : des îlots orientés (111) et des îlots orientés (001).
- Les îlots (001) résultent d'un processus limité par la diffusion des espèces adsorbées de surface, alors que les îlots (111) résultent d'un processus limité par la désorption des espèces de surface.

- Ces deux processus sont indépendants, ce qui suggère en particulier que les espèces diffusantes donnant lieu à la formation des îlots (111) ne sont pas les mêmes que celles donnant lieu à la formation des îlots (001). Ceci étaye la conclusion de la *Section III.3.2*, selon laquelle les îlots (111) sont formés à partir d'espèces diffusantes de type « 1 Ga lié à 1 O et 3 As », alors que les îlots orientés (001) sont formés à partir d'espèces diffusantes de type « 1 Ga lié à 2 O et 2 As ».

III.3.3.b) InP/STO(001)

Concernant le système InP/STO, des expérimentations sur l'effet de la température de croissance sur les orientations du semiconducteur ont été menées. Nous avons pour cela réalisé une série d'échantillons d'InP sur STO(001) reconstruit (2×1) avec des températures de croissance variant de 300°C à 550°C. Pour cette série, la vitesse de croissance était de 0.2 MC/s, la pression de phosphore de 4×10^{-6} Torr et 3 MC d'InP ont été déposées.

III.3.3.b.i) Analyse RHEED

Les clichés RHEED relevés après dépôt d'InP le long de l'azimut [100] du STO(001) sont présentés sur la Figure III.20(a)-(f).

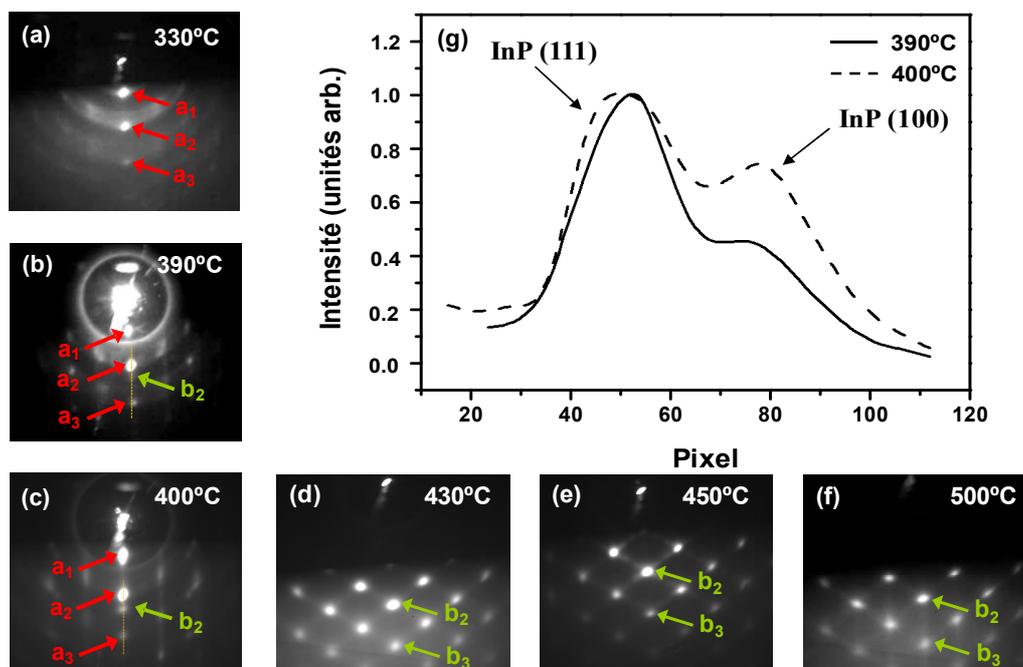


Figure III-20 : (a)-(f) Diagrammes RHEED relevés après le dépôt de 3MCs InP sur STO(001) à différentes températures de croissance. (g) Profils d'intensité extraits des Fig.20(b) et (c) le long des lignes pointillées

Leur allure générale dépend fortement de la température de croissance de l'InP, avec une tendance assez similaire à celle observée dans le cas des îlots de GaAs épitaxiés sur STO non reconstruit :

- A 330°C, le cliché présente des anneaux, caractéristiques des matériaux polycristallins, avec des renforcements nets pour les positions correspondant à de l'InP orienté (111). Ces îlots sont donc majoritairement orientés (111), avec une forte tendance à la polycristallinité.
- Entre 390 et 400°C, les taches de diffraction sont caractéristiques de la présence de deux familles d'îlots : InP orienté (111) et InP orienté (001). L'intensité des tâches correspondant à l'orientation (001) augmente en augmentant la température, comme la montre les coupes de la Fig.III.20(g), en d'autres termes, le nombre des îlots orientés (001) croît pendant cette gamme de température.
- A partir de 430°C, les îlots sont uniquement orientés (001). La signature des îlots (111) a complètement disparu sur des diagrammes RHEED.

III.3.3.b.ii) Analyse XRD

Pour confirmer cette tendance, les échantillons épitaxiés à 400°C et 430°C ont été caractérisés par des mesures dans le plan de diffraction de rayons X. Les détails de ces expériences sont déjà décrits à la *Section III.3.2*. Les ϕ scans des réflexions 220 de l'InP pour ces deux échantillons sont comparés sur la Figure III.21.

Pour l'échantillon épitaxié à 400°C, un groupe de pics de diffraction de symétrie 12 (notés 'a' sur la Fig.III.21(b)) est détecté tous les 30°, confirmant que cet échantillon contient bien de l'InP orienté (111), qui consiste deux domaines tiltés de 30° l'un par rapport à l'autre autour de la direction de croissance. Pour cet échantillon, les pics de diffraction à $\phi = 0, 90, 180$ et 270° présentent des intensités 3 à 4 fois plus grandes que les autres. Ceci est en partie lié au fait que les deux domaines de l'InP orienté (111) diffractent dans ces azimuts, ce qui justifierait un facteur 2 de différence entre les intensités. C'est aussi probablement lié au fait que, comme expliqué plus haut, la résolution limitée utilisée lors de ces expériences ne permet pas de dissocier complètement les réflexions 220 de l'InP et les réflexions 200 du STO dans

ces azimuts, même si dans le cas de l'InP le problème est moins critique que dans le cas du GaAs, du fait du désaccord de maille plus grand entre InP et STO qu'entre GaAs et STO. Cette différence d'intensité traduit surtout la présence d'îlots d'InP orientés (001) dans l'échantillon. Pour l'échantillon épitaxié à 430°C, un groupe de pics de diffraction de symétrie 4 (noté 'b' à la Figure III.21(b)) est détecté tous les 90°, correspondant à la diffraction d'îlots InP orientés (100). On ne détecte aucune signature de la présence d'îlots orientés (111) dans cet échantillon. Ces expériences de diffraction de rayons X confirment la tendance observée avec l'analyse RHEED, et montrent notamment que les orientations d'InP évolue d'une situation «(111) et (001) mélangés » entre 400 et 430°C à une situation « pure (001) ».

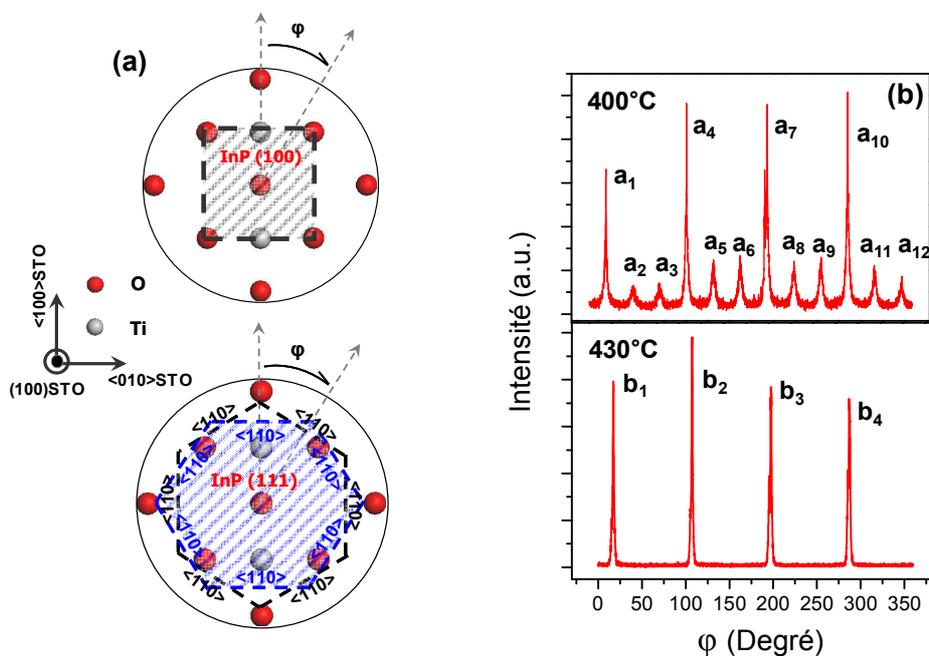


Figure III-21 : (a) Schéma des interfaces InP(100)/STO(001) et InP(111)/STO(001) (b) ϕ -scan dans le plan des réflexions 220 de l'InP

III.3.3.b.iii) Analyse AFM

Tous les échantillons de cette série ont été également analysés par AFM. La Figure III.22(a) montre une image typique, correspondant à l'échantillon épitaxié à 430°C. A cette température, la densité d'îlots est $\sim 1.74 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. L'évolution de la densité d'îlots en fonction de $1/kT$ (T est la température de croissance, k est la constante de Boltzmann) est présentée à la Figure III.22(b).

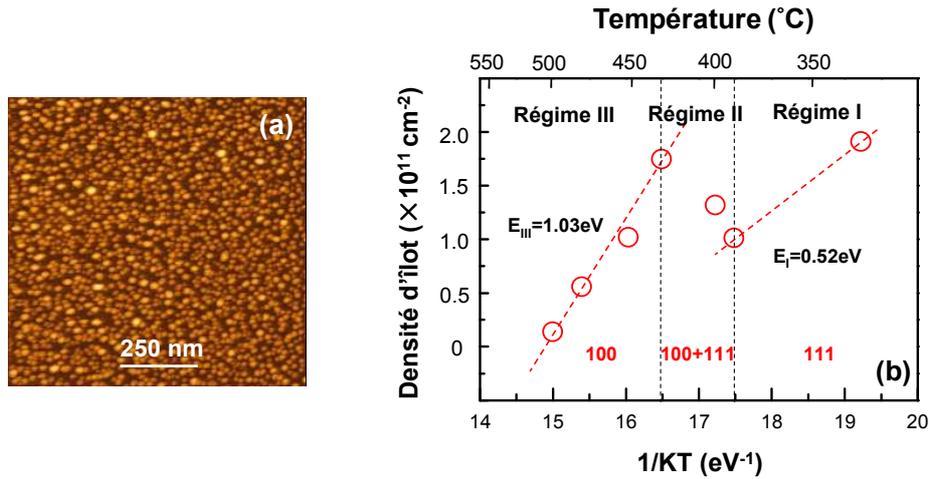


Figure III-22 : (a) Image AFM de l'échantillon déposé à 430°C (b) Evolution de la densité d'îlot en fonction de la température.

On peut y distinguer trois régimes corrélés avec les orientations cristallines des îlots InP : dans le régime I ($330^{\circ}\text{C} < T < 390^{\circ}\text{C}$) et le régime III ($T > 430^{\circ}\text{C}$), la densité d'îlots représenté diminue linéairement lorsque la température augmente. Cette évolution indique que dans ces deux régimes, la densité d'îlots est limitée par le processus de diffusion de surface ou de désorption des espèces de surface. Dans le régime II, entre 390 et 430°C , la densité d'îlots augmente lorsque la température de croissance augmente, ce qui ne peut être expliqué que par des processus simples de diffusion-nucléation. Nous proposons l'explication suivante pour cette tendance :

- Dans le régime I ($330^{\circ}\text{C} < T < 390^{\circ}\text{C}$), les diagrammes RHEED indiquent que l'InP est essentiellement orienté (111). Dans cette gamme de températures relativement basses, la désorption des espèces de surface est a priori exclue, ce qui tend à indiquer que l'énergie d'activation associée à la variation de la densité d'îlots correspond à l'énergie d'activation de la diffusion de surface. Elle vaut $E_I = 0.52\text{eV}$.
- Dans le régime III ($T > 430^{\circ}\text{C}$), les échantillons contiennent des îlots orientés (001) uniquement. L'énergie d'activation associée à l'évolution de la densité dans cette région est évaluée à $E_{III} \sim 1.03\text{eV}$. Cette valeur est proche du double de celle mesurée pour les îlots orientés (111), ce qui tend à confirmer la vision simple commentée dans les sections précédentes : les espèces diffusantes donnant lieu à la formation des îlots orientés (111) forment une liaison III-O avec la surface de l'oxyde, alors que les espèces diffusantes

donnant lieu à la formation des îlots orientés (001) forment deux liaisons III-O avec la surface du substrat. En conséquence, l'énergie d'activation de la diffusion est approximativement deux fois plus grande dans la région (001) que dans la région (111).

- Dans le régime II ($390^{\circ}\text{C} < T < 430^{\circ}\text{C}$), les échantillons contiennent les deux types d'îlots, et la proportion d'îlots orientés (001) augmente lorsque la température augmente. Ceci est également associé au fait que les îlots (001) sont issus d'espèces diffusantes plus fortement liées que celles donnant lieu aux îlots (111). Ces liaisons d'interface plus fortes conduisent à une longueur de diffusion λ plus faible pour les espèces diffusantes d'InP (001), et en conséquence à des densités d'îlots plus fortes. L'augmentation progressive de la proportion d'îlots orientés (001) dans ce régime conduit donc, lorsque la température augmente, à une augmentation de la densité totale d'îlots.

III.3.4) Bilan sur l'influence des conditions de croissance sur l'orientation du semiconducteur

Les résultats présentés dans la *section III.3* indiquent une compétition entre l'orientation (001) et l'orientation (111) pour le semiconducteur (Ge, GaAs ou InP) déposé sur l'oxyde. D'une manière générale, on constate que :

- La reconstruction (2×1) du STO(001) favorise l'orientation (001)
- Les faibles pressions d'éléments V favorisent l'orientation (001)
- Les fortes températures de croissance favorisent l'orientation (001)

La pression d'éléments V et la température de croissance sont deux paramètres interdépendants dans la compétition (111)/(001) : pour un système avec un état donné de la surface du STO, la température de transition (111) à (001) est d'autant plus élevée que la pression d'éléments V est forte. L'ensemble de ces observations peut être interprété comme reposant sur la compétition entre liaisons III-O et liaisons III-V, à condition de garder à l'esprit que l'orientation (111) implique une configuration interfaciale de type « 1 liaison III-O et 3 liaisons III-V », alors que l'orientation (001) implique une configuration interfaciale de type « 2 liaisons III-O et 2 liaisons III-V ».

Les éléments clés de cette analyse sont les suivants :

- La reconstruction de surface du STO(001) conduit à une activation de la surface, et favorise un nombre important de liaisons III-O par tétraèdre, l'orientation (001) est donc préférée sur une surface de STO(001) reconstruite.
- Les fortes pressions d'éléments V favorisent l'orientation (111), car plus la quantité d'éléments V présents à la surface est grande, plus la probabilité de former des liaisons III-V est grande.
- Les fortes températures favorisent l'orientation (001), essentiellement car les liaisons III-V sont moins stables que les liaisons III-O. Par exemple, l'énergie des liaisons In-O dans la structure bixbyite de l' In_2O_3 est ≈ 1.6 eV/liaison^[114] alors que l'énergie des liaisons In-P dans la structure zinc-blende de l'InP est ≈ 0.2 eV/liaison^[118]. Lorsque la température augmente, le matériau en configuration (111) a tendance à évoluer spontanément en configuration (001) par rupture d'une liaison III-V et formation d'une liaison III-O supplémentaire.

III.4) Formations de macles pendant la croissance d'InP sur STO(001) et sur Gd₂O₃/Si(111)

III.4.1) Introduction

Pour tous les systèmes étudiés dans ce chapitre, nous avons observé la formation de macles. Comme nous le montrons ici, différents éléments sont à prendre en compte en fonction de l'oxyde considéré pour comprendre l'origine des macles. Cependant, la forte énergie d'interface de ces systèmes qui conduit à des angles de contact élevés favorise la formation de macles pour ces trois systèmes : les surfaces libres des îlots formés aux premiers stades de la croissance sont assez proches de plan (111), connus pour constituer des plans miroir de maillage « facile »^[119].

III.4.2) Définition d'une macle

Une macle est une partie d'un cristal désorientée de façon particulière par rapport à la matrice environnante. La Figure III.23 présente une structure schématique d'une macle. Un tel défaut peut être décrit comme une séquence d'empilement de deux réseaux adjacents A et B, symétriques par rapport au plan X^[120, 121]. Le plan X est commun aux deux réseaux et est donc désigné comme le plan de miroir de la macle.

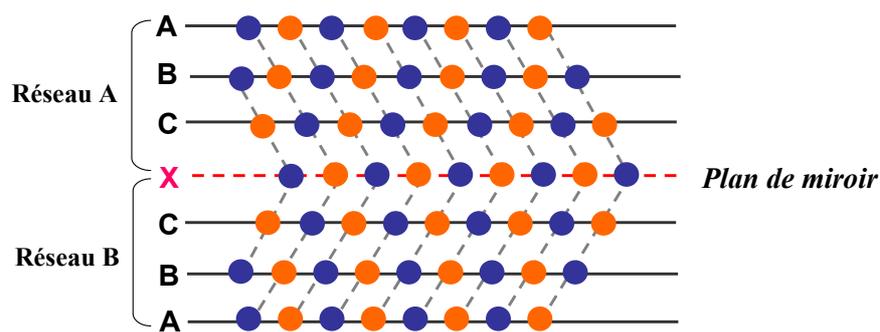


Figure III-23 : Illustration de la structure d'une macle

III.4.3) Les macles dans le système InP/Gd₂O₃ (111)

Une image TEM d'un empilement InP/Gd₂O₃/Si(111) est présentée à la Figure III.24, ainsi que le cliché de diffraction électronique correspondant et l'image RHEED relevée après le dépôt de quelques MC d'InP.

L'image TEM indique la présence de micromacles dans la couche d'InP (111). L'extension latérale des domaines maclés est faible, de l'ordre de quelques plans atomiques. Par ailleurs, les micromacles s'accumulent par zones, alors que des domaines non maclés s'étendent entre ces zones maclées sur des distances de l'ordre de la centaine de nanomètres. Le cliché de diffraction de la Figure III.24(c) confirme la présence de ces macles. Les plans miroirs pour ces macles sont tous les plans {111} de l'InP hormis le plan (111) parallèle à l'interface. Les tâches correspondant aux domaines maclés sont nettement moins intenses que celles correspondant aux domaines non maclée, confirmant la présence de larges domaines d'InP non maclés dans la couche. Par ailleurs, la grande extension latérale des tâches correspondant aux domaines maclés confirme que ces macles sont des micromacles (les domaines maclés sont d'extension latérale réduite). Enfin, l'image RHEED de la Figure III.24(b) porte également la signature de la présence de macles : elles sont constituées de la superposition de deux jeux de tâches, qui sont notés 'a' et 'b' sur les images. Le jeu de tâches intenses notées 'a' correspond à l'InP non maclé, et le jeu de tâches moins intenses notées 'b' correspond à l'InP maclé.

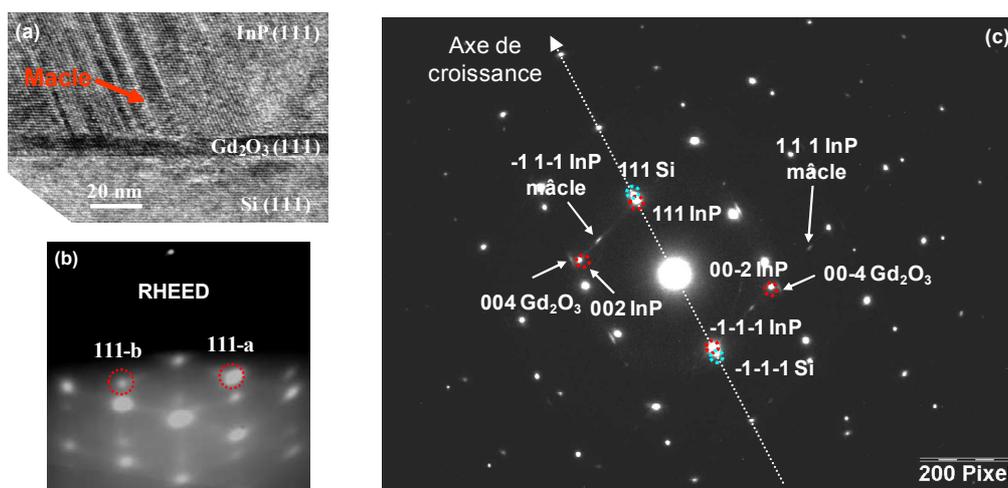


Figure III-24 : (a) Coupe TEM d'une couche d'InP déposée sur Gd₂O₃/Si(111) et (c) cliché de diffraction associé (b) cliché RHEED observé après le dépôt de 3 monocouches d'InP sur Gd₂O₃/Si(111)

Ces caractérisations structurales permettent de clarifier la géométrie des macles et d'identifier l'un des mécanismes qui favorisent leur création : l'interface formée par l'InP non maclé/Gd₂O₃ est comparée à la Figure III.25 à celle formée par l'InP maclé/Gd₂O₃. Si l'on considère uniquement le plan terminal de Gd₂O₃, ces deux interfaces sont strictement équivalentes du point de vue atomique. L'InP maclé est tourné de 60° par rapport à l'InP non maclé. Les domaines maclés et non maclés ne sont autres que les deux domaines d'InP déjà commentés plus haut. Du point de vue de l'interface, il est donc énergétiquement équivalent de former de l'InP maclé ou de l'InP non maclé, ce qui favorise certainement l'apparition des macles. A noter cependant que des résultats tout à fait similaires ont été publiés pour le système Ge/Pr₂O₃ [122, 123]. Le Pr₂O₃ est un oxyde de structure cristalline bixbyite équivalente à celle du Gd₂O₃. Pour ce système, il a été montré que l'interface entre le variant maclé du Ge et le Pr₂O₃ était énergétiquement plus coûteuse que celle entre le variant non maclé et l'oxyde, à condition de considérer également le premier plan atomique de l'oxyde sous la surface [124]. Ces résultats sont en accord avec le fait que la proportion d'InP non maclé est dominante dans nos échantillons, tout comme elle l'est dans le cas des hétérostructures Ge/Pr₂O₃.

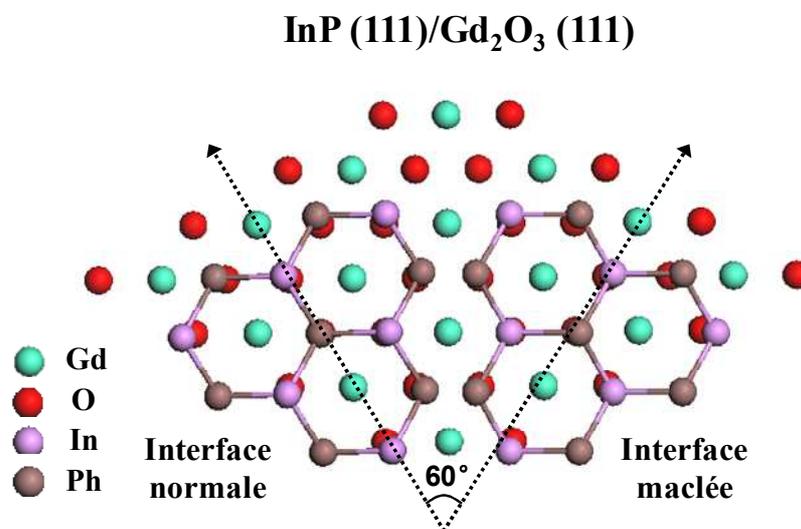


Figure III-25 : Représentation schématique d'interface normale de l'InP/Gd₂O₃ et d'interface maclée d'InP/Gd₂O₃

Pour conclure sur les macles dans ce système, nos résultats montrent que la configuration structurale de l'interface favorise leur formation. Cependant, des effets associés à la croissance latérale des îlots et à leur angle de contact élevé, conduisant à la présence de surfaces libres proches des plans (111) de maclage, ne peuvent pas être exclus. En effet, la

morphologie des macles (micromacles très rapprochées formant des régions perturbées au milieu de grands domaines non maclés) suggère que la formation des macles a préférentiellement lieu sur le front de la croissance latérale des îlots formés aux premiers stades de l'épitaxie. Un pur effet d'interface aurait donné lieu à une morphologie par domaines, a priori répartis de manière plus homogène dans l'échantillon, et d'extensions relatives dictées par le rapport entre les énergies associées aux deux configurations interfaciales présentées à la Figure III.25.

III.4.4) Les macles dans le système InP/STO

III.4.4.a) Mise en évidence de la présence de macles

Une image TEM en coupe transverse de l'interface entre une couche d'InP(001) et un substrat de STO(001) est présentée sur la Fig.III.26.

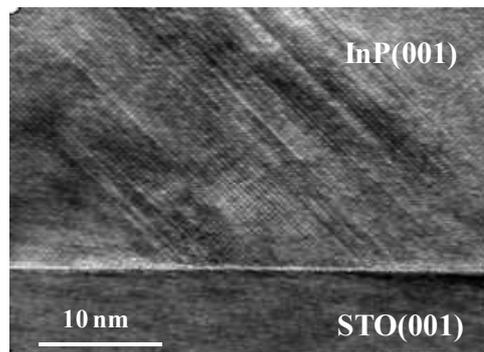


Figure III-26 : Image TEM en coupe transverse d'une couche InP(001) déposée sur STO(001)

Cette image indique clairement la présence de micromacles dans la couche d'InP. Leur aspect global est semblable à celui observé pour le système InP/Gd₂O₃ : on observe des micromacles qui s'accumulent « par zone ». Par ailleurs, les plans miroirs de ces macles correspondent les plans (111) du réseau de l'InP.

Les figures de pôles de la réflexion 111 de l'InP relevées sur des couches de 100 nm épitaxiées sur STO (001) non reconstruit et STO (001) reconstruit sont comparées sur la Figure III.27. Ces figures de pôle ont déjà été présentées et commentées dans la Section III.3.1.a : les tâches les plus intenses de ces figures de pôle montrent que l'InP est

orienté (111) sur STO non reconstruit, et orienté (001) sur le STO reconstruit. Par ailleurs, ces figures de pôle présentent également des jeux de tâches secondaires moins intenses. Pour l'InP (001), on note la présence de deux jeux tâches secondaires à $\Psi=15.8^\circ$ et $\Psi=78.9^\circ$, qui sont cerclées sur le pôle. Ces angles correspondent à l'angle que forment entre eux les plans $\{111\}$ et $\{221\}$ de l'InP, indiquant la présence de domaines dans lesquels les plans de l'InP sont parallèles à la surface. Par ailleurs, une analyse géométrique simple ^[125] indique que les domaines maclés, c'est-à-dire le plan de mûlage (111) de l'InP, détectés en TEM correspondent à des zones dans lesquelles l'InP présente des plans $\{221\}$ parallèles à la surface. Ces deux jeux de tâches sont donc la signature de la présence des macles dans la couche de l'InP, confirmant l'analyse TEM présenté plus haut. Dans le système Si/SiGe, ce type de défaut, qui est nommé « 221-defects » est bien connu et couramment observé ^[126]. Des scans $\omega-2\theta$ ont été relevés « à travers » les réflexions correspondant à l'InP non maclé (orienté (001)) et l'InP maclé (orienté (221)), c'est-à-dire qu'ils ont été relevés aux positions ϕ et ψ correspondant aux réflexions 111 de ces orientations. Ces scans sont comparés sur le graphe de la Figure III.27(b). Le rapport d'intensité entre les pics permet d'estimer la proportion d'InP en position maclée, soit dans le cas de l'échantillon considéré ici environ 5%.

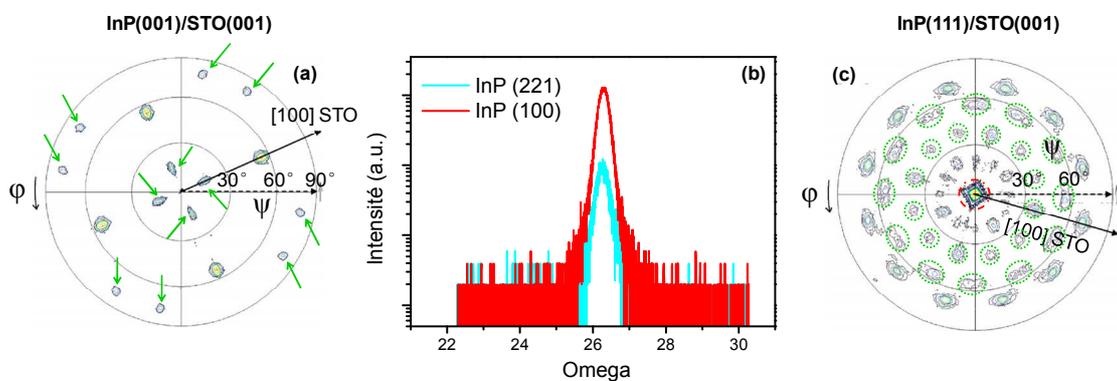


Figure III-27 : Figures de poles 111 observées par diffraction de rayons X sur des couches d'InP épitaxiées sur STO (001) reconstruit (a) et sur STO(001) non reconstruit (c). (b) Spectre $\omega-2\theta$ à travers les réflexions 111 correspondant à l'InP orienté (001) (non maclé) à l'InP (221) (maclé)

Une analyse similaire de la figure de pôle de l'échantillon orienté (111) peut être menée. Sur cette figure de pôle (Fig.III.27(c)), les pics secondaires situés à $\Psi=39^\circ$ et $\Psi=56^\circ$ correspondent à des domaines dans lesquels l'InP a ses plans $\{115\}$ parallèles à la surface, ce qui correspond également à l'orientation de l'InP en position maclée par rapports aux plans $\{111\}$ du réseau. L'InP orienté (111) contient donc également des macles.

III.4.4.b) Minimisation de la densité de macles pour le système InP/STO

Nous avons observé des macles de manière assez systématique dans les échantillons d'InP/STO. Au contraire du cas InP/Gd₂O₃(111), dans le cas de l'InP/STO, la relation d'épitaxie entre l'InP maclé et le substrat n'est pas la même que celle entre l'InP non maclé et le substrat. En conséquence, nous pensons que le principal mécanisme de formation des macles est associé à la croissance initialement 3D et à la croissance latérale sur les faces libres proches des plans (111) des îlots initialement formés. Il est cependant possible de minimiser la densité de macles, notamment aux premiers stades de la croissance, en ajustant finement la température de croissance des îlots.

La Figure III.28 montre les diagrammes RHEED obtenus après la croissance de 3 MC d'InP sur STO(001) reconstruit (2×1) et sous une pression de phosphore de 4×10⁻⁶ Torr à trois températures de croissance différentes : 430, 450 et 480°C.

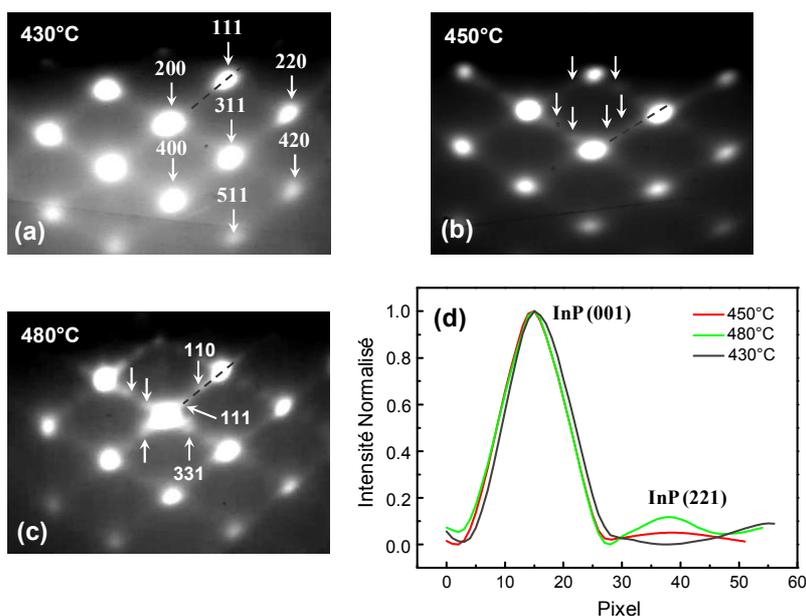


Figure III-28 : (a)-(c) Diagrammes RHEED relevés après le dépôt de 3MC de l'InP sur STO(001) à différentes températures. (d) Profils d'intensité extraits des Figure III.26(a)-(c) le long des lignes pointillées

La présence de macles dans l'InP peut être détectée par RHEED : les réflexions marquées par des flèches sur la Figure III.28(b) et (c) correspondent à la présence d'InP

orienté(221), et donc de macles. Ces tâches apparaissent dès le début de croissance, indiquant que les macles se forment dans les premiers stades de croissance. Les profils d'intensité (Figure III.28(d)) extraits des Figures III.28(a)-(c) le long des lignes pointillées, montrent que la densité de macles croît quand la température augmente. Ceci est probablement lié au fait que les températures de croissance élevées fournissent l'énergie nécessaire à la formation des macles. L'utilisation d'une température de croissance adaptée permet donc de limiter la densité de macles dans l'échantillon.

III.5 Conclusion

Les études présentées dans ce chapitre illustrent différents aspects de la croissance de semiconducteurs sur STO et Gd_2O_3 . La forte hétérogénéité entre le matériau et le substrat conduit à un mode d'accommodation spécifique du désaccord de maille, par formation d'un réseau interfacial de dislocations. Nous avons également montré comment contrôler l'orientation du semiconducteur sur l'oxyde, et comment minimiser la densité de macles. Nous avons illustré l'importance des liaisons III-O et Ge-O pour la croissance des semiconducteurs, indiquant que l'énergie d'interface sur la croissance de systèmes. Les études présentées ici montrent en particulier qu'il est possible d'obtenir des îlots d'InP uniquement orientés (001) sur STO. Nous allons montrer dans le chapitre suivant comment, sur la base de ces îlots, intégrer des couches bidimensionnelles d'InP/STO/Si.

Chapitre IV : Couches et hétérostructures à base d'InP épitaxiées sur oxydes/Si

CHAPITRE IV : Couches et hétérostructures à base d'InP épitaxiées sur oxydes/Si	103
IV.1) Introduction	105
IV.2) Coalescence des îlots InP sur oxyde/Si.....	105
IV.2.1) Etude du système InP(001)/STO(001)	106
IV.2.1.a) Optimisation des conditions de croissance	106
IV.2.1.a.i) Etape I : Température et quantité d'InP déposée.....	106
IV.2.1.a.ii) Etape II : Pression de phosphore et température de croissance	110
IV.2.1.a.iii) Conclusion	112
IV.2.1.b) Caractérisations structurales d'une couche bidimensionnelle d'InP(001) épitaxiée sur STO/Si(001).....	106
IV.2.2) Etude du système InP(111)/Gd ₂ O ₃ /Si(111)	116
IV.2.3) Etude du système InP(111)/STO(001)	117
IV.2.4) Conclusion.....	118
IV.3) Hétérostructures à puits quantique d'InAsP/InP épitaxiées sur substrat de STO(001) et sur STO/Si(001).....	119
IV.3.1) Etude de l'influence des défauts sur les propriétés optiques d'un puits quantique d'InAsP/InP épitaxié sur substrat de STO(001).....	119
IV.3.1.a) Analyse des spectres de PL.....	120
IV.3.1.b) Evolution de l'intensité de PL avec la température	122
IV.3.2) Hétérostructures à puits quantique d'InAsP/InP sur STO/Si(001)	125
IV.3.2.a) Analyse RHEED	125
IV.3.2.b) Analyse par diffraction des rayons X.....	126
IV.3.2.c) Analyse par photoluminescence.....	130
IV.3.2.d) Conclusion.....	131
IV.3.3) Vers la réalisation d'un laser à microdisque.....	131
IV.4) Conclusion.....	133

IV.1) Introduction

Dans le Chapitre III, nous avons décrit un certain nombre de spécificités des systèmes semiconducteurs/oxydes. Nous avons en particulier montré que le semiconducteur croît avec son paramètre de maille massif sans déformation élastique dès le début de la croissance. Cette propriété est très intéressante car elle permet d'envisager la croissance de couches semiconductrices bidimensionnelles désaccordées sur oxyde/Si sans mécanisme de déformation élastique et de relaxation plastique associée, ce qui doit théoriquement permettre d'éviter la formation de défauts traversant liés à la relaxation plastique.

Dans ce chapitre, sur la base des études présentées au Chapitre III, nous montrerons tout d'abord qu'il est possible dans certaines conditions d'obtenir des couches 2D d'InP sur STO(001) et $Gd_2O_3(111)$ par coalescence des îlots formés lors des premiers stades de la croissance. Nous présenterons ensuite une étude des propriétés structurales et optiques d'hétérostructures à puits quantique d'InAsP inclus dans une matrice d'InP elle-même épitaxiée sur STO/Si(001). Nous comparerons ces propriétés à celles d'hétérostructures équivalentes directement épitaxiées sur Si, et nous étudierons en détail l'influence de la présence de défauts dans la structure sur les propriétés optiques du puits quantique. Nous présenterons enfin quelques résultats préliminaires concernant l'étude d'une structure laser à microdisque à base d'InP épitaxié sur STO/Si(001).

IV.2) Coalescence des îlots InP sur oxyde/Si

Pour tous les systèmes semiconducteurs/oxydes étudiés jusqu'à maintenant par notre équipe ou par d'autres, et comme déjà signalé à la *Section III.2.2*, la croissance de semiconducteurs sur des surfaces d'oxydes est initialement 3D de type Vollmer-Weber. De plus, l'ensemble des îlots croissent avec leur paramètre de maille massif dès les premiers stades de la croissance et il n'y a pas d'accumulation d'énergie élastique lors de la croissance. Il est donc a priori possible d'obtenir une couche 2D plane semiconductrice par coalescence des îlots et sans défauts étendus liés à la relaxation plastique, à condition de contrôler la coalescence des îlots.

Nous avons focalisé nos efforts sur trois systèmes : InP(111)/STO(001), InP(100)/STO/Si(100) et InP(111)/Gd₂O₃/Si(111). Dans les trois cas, une couche 2D peut être fabriquée en utilisant un processus de croissance en trois étapes :

- L'étape I vise à former des îlots InP aussi denses que possible et présentant une orientation cristallographique aussi homogène que possible par rapport à la surface de l'oxyde. En particulier, pour cette étape, il est indispensable d'utiliser des conditions de forte sursaturation pour obtenir une germination efficace de l'InP.
- L'étape II vise à obtenir la coalescence des îlots formés lors de la première étape. Elle consiste à augmenter la température de croissance et à diminuer la pression de P afin d'augmenter la longueur de diffusion des adatoms pour obtenir une germination essentiellement des îlots formés lors de l'étape 1.
- Une fois que les îlots ont coalescé à l'issue de l'étape 2, la surface est entièrement recouverte de l'InP, ce qui peut être mesuré par RHEED dans certains cas. Dès lors, la croissance peut être poursuivie dans les conditions optimales pour l'homoépitaxie d'InP/InP afin de lisser efficacement la couche coalescée (étape III).

Les conditions de croissance optimales diffèrent pour les trois systèmes mentionnés plus haut, mais reposent dans tous les cas sur cette stratégie en trois étapes.

IV.2.1) Etude du système InP(001)/STO(001)

IV.2.1.a) Optimisation des conditions de croissance

IV.2.1.a.i) Etape I : Température et quantité d'InP déposée

Rappelons que l'objectif de la première étape est de former des îlots InP suffisamment denses et présentant une orientation cristalline homogène par rapport à la surface de l'oxyde. Pour cela, nous avons retenu qu'une forte vitesse de croissance (typique 1 μm/h) et une forte pression de P (typique 1×10^{-5} Torr)^[127, 128] permet de réaliser une germination efficace d'InP. La température de croissance est choisie pour obtenir des îlots d'InP orientés (001). Pour ce

faire, selon les résultats présentés dans la *section III.3.1.a*, nous avons effectué la croissance d'InP sur surface de STO(001) reconstruite (2×1). De manière similaire à l'étude présentée à la *section III.3.3b*, nous avons étudié l'influence de la température de croissance sur l'orientation des îlots pour le cas d'une vitesse de croissance de $1\mu\text{m/h}$ et d'une pression de P de 10^{-5} Torr. Les Figures IV.1(a)-(d) montrent les diagrammes RHEED relevés selon l'azimut $[100]$ du STO(001) après dépôt de 3MC d'InP à différentes températures. A 400°C (Fig.IV.1(a)), des îlots InP sont orientés (001) et (111). Pour $T \geq 430^\circ\text{C}$, d'après l'analyse RHEED, l'InP est uniquement orienté (001). Cependant, aux températures élevées ($T > 430^\circ\text{C}$), on observe la présence de tâches de diffraction supplémentaires signalées par des flèches sur les clichés. Ces tâches correspondent à la présence de macles dans l'InP, comme déjà discuté dans la *Section III.4.4*. A 430°C , l'InP est uniquement orienté (001) et aucune macle n'est détectée sur les clichés RHEED. La Figure IV.1(e) montre une image topographique AFM de cet échantillon. La densité d'îlots d'InP est élevée ($1.7\times 10^{11}\text{cm}^{-2}$) avec une distribution uniforme. La température de 430°C a donc été retenue comme température optimale de croissance pour la première étape.

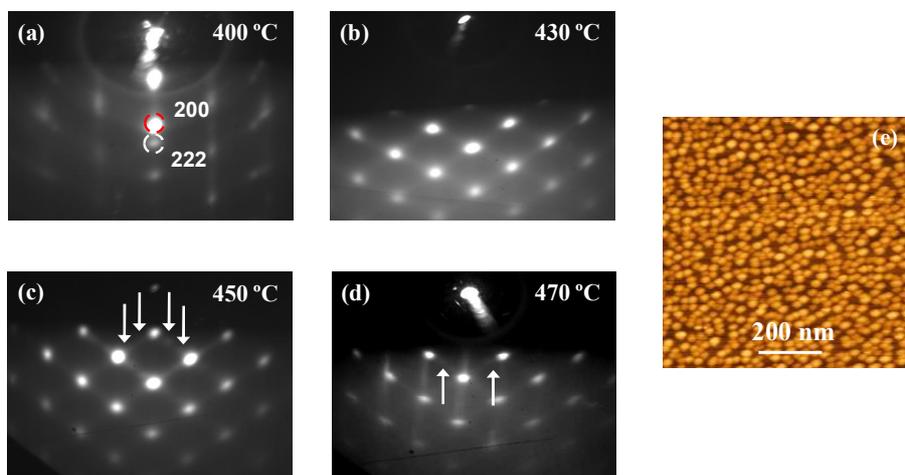


Figure IV-1 : (a)-(d) Clichés RHEED relevés selon l'azimut $[100]$ du STO en fonction de la température après le dépôt de 3 MCs d'InP (e) Image AFM de la surface de l'échantillon d'InP sur STO(001) à 450°C

Nous allons maintenant présenter une étude sur l'effet de la quantité d'InP déposée lors de l'étape I. Ce paramètre n'influence a priori pas l'orientation cristalline de l'InP sur STO. Afin d'étudier cet effet, nous avons fabriqué une série d'échantillons en suivant la procédure ci-dessous :

- Nous avons dans une première étape fait varier l'épaisseur d'InP déposée entre 4MC et 60MC. Pour cette première étape, l'InP a été déposé à 430°C, à 1µm/h, et sous une pression partielle de phosphore de 1×10^{-5} Torr.
- Nous avons ensuite pour tous ces échantillons poursuivi la croissance pendant 20 min (1200 MC déposées, soit environ 360 nm) à une température de 480°C, à une vitesse de 1µm/h, et sous une pression de phosphore de 4×10^{-6} Torr.

La Figure IV.2 montre une comparaison des diagrammes de diffraction RHEED obtenus en fin de croissance pour ces échantillons, en fonction du nombre de monocouches d'InP déposées lors de la première étape. On peut observer une tendance à l'apparition de lignes de diffraction, résultant d'un allongement des tâches apparues lors de la première étape, sur l'ensemble des clichés, ce qui atteste d'un début de coalescence des îlots. Pour tous ces échantillons, les lignes commencent à apparaître avant la fin de la croissance, après dépôt d'environ 100nm à 150nm d'InP. Concernant l'échantillon pour lequel 10 MC ont été déposées à l'étape I, on observe également l'apparition d'une reconstruction $\times 4$ assez ténue de la surface de l'InP(001), ce qui indique que la surface est en train de devenir plate.

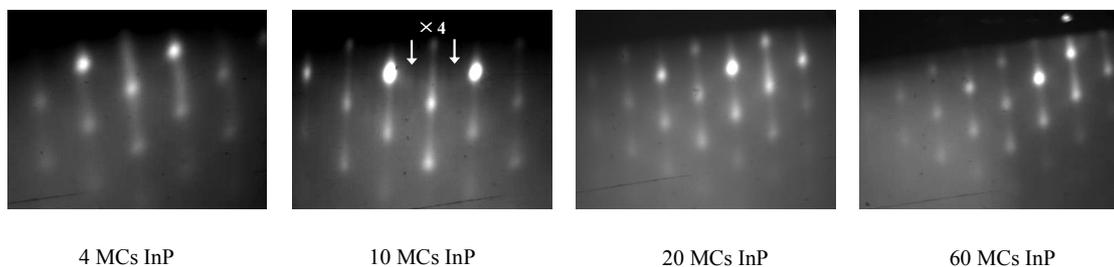


Figure IV-2: Diagrammes RHEED de la surface d'InP(001) à la fin de croissance pour plusieurs épaisseurs d'InP déposées lors de la première étape

Nous avons étudié les propriétés structurales de ces échantillons par diffraction de rayons X. La Figure IV.3(a) montre un spectre θ - 2θ des réflexions parallèles à la surface de l'échantillon pour lequel 4 MC d'InP ont été déposées à la première étape. Les pics intenses centrés à $2\theta=22.67^\circ$ et 46.38° correspondent respectivement aux réflexions 001 et 002 du substrat de STO alors que les pics moins intenses et plus larges centrés à $2\theta=30.26^\circ$ et 63.08° correspondent à la diffraction des plans (002) et (004) de la couche InP épitaxiée. Ces résultats confirment dans un premier temps que l'InP est bien orienté (001) sur le STO(001).

Le paramètre de maille hors plan d'InP extrait de ces analyses est $a_{\perp}^{\text{InP}} = 5.9 \pm 0.01 \text{ \AA}$, ce qui est très proche de la valeur du paramètre de maille de l'InP massif (5.87 Å), comme escompté.

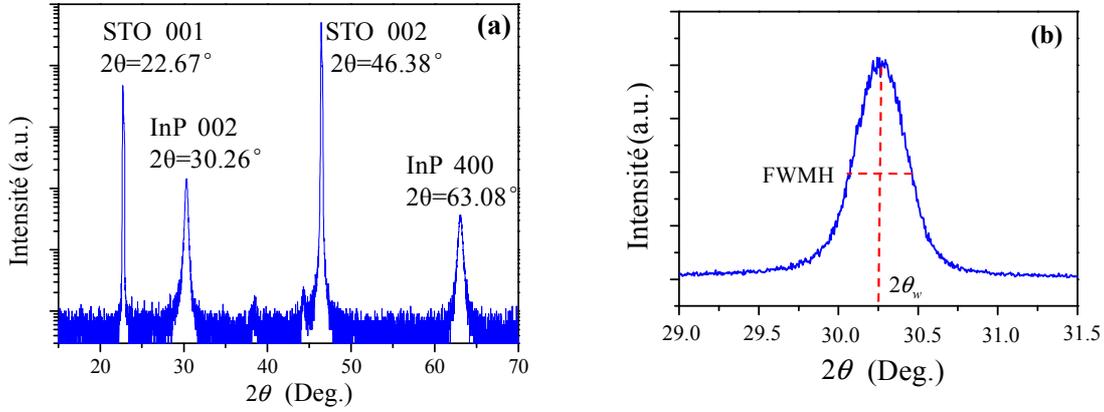


Figure IV-3: (a) Scan θ - 2θ le long de la normale à la surface de l'échantillon pour lequel 4 MCs d'InP ont été déposées lors de la première étape (b) Scan θ - 2θ autour de la réflexion InP 002 le long de la normale à la surface de cet échantillon

Epaisseur (MC)	$2\theta_w$	$a_{\perp}^{\text{InP}} \pm 0.01 \text{ \AA}$	FWMH (002)	FWMH (004)	D (nm) (002)	D(nm) (004)
4	30.26	5.90	0.38	0.47	21.67	19.83
10	30.32	5.89	0.32	0.42	25.74	20.89
20	30.24	5.90	0.37	0.44	22.24	19.93
60	30.29	5.89	0.42	0.46	19.61	19.05

Tableau IV-1: Tableau représentant les valeurs extraites des résultats XRD pour chaque échantillon. D indique la distance moyenne entre deux défauts le long de l'axe de croissance, extraite de la largeur des pics de diffraction l'aide de la formule de Scherrer.

Des analyses similaires ont été effectuées pour tous les échantillons de cette série. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.1. En particulier, pour les couches d'InP imparfaites, la largeur des pics de diffraction donne une indication métrique sur la distance moyenne entre deux défauts le long de l'axe de croissance. Cette distance (notée D) peut être calculée à partir de la formule de Sherrer ^[129, 130] :

Equation IV-1:
$$D = \frac{0.9\lambda}{W \cdot \text{Cos}\theta_w}$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau X (1.54056 Å dans le cas présent), θ_w est la position du pic de diffraction, W est la largeur à mi-hauteur (FWMH), comme indiqué à la Figure IV.3(b). Les valeurs D autour des réflexions InP(002) et InP(004) sont calculées pour chaque échantillon et reportées dans la Table IV.1. On observe en particulier qu'elle est plus grande pour l'échantillon pour lequel 10 MC d'InP ont été déposés lors de la première étape. Ce résultat confirme les résultats RHEED présentés plus haut : l'échantillon pour lequel 10 MC d'InP ont été déposés lors de l'étape I présente la meilleure qualité structurale.

IV.2.1.a.ii) Etape II : Pression de phosphore et température de croissance

A l'étape II, la pression de P est réduite et la température de croissance est augmentée afin d'augmenter la longueur de diffusion des espèces de surface et d'ainsi favoriser la nucléation de l'InP sur les îlots formés lors de l'étape I. Nous avons tout d'abord cherché à déterminer la pression de phosphore optimale pour cette étape. Pour ce faire, nous avons épitaxié une série d'échantillons suivant deux étapes :

- Conditions optimales pour l'étape I, à savoir : $v=1\mu\text{m/h}$, $T=430^\circ\text{C}$, $P_p=1\times 10^{-5}$ Torr, épaisseur déposée de 10MCs.
- Etape II : Température de croissance de 490°C , et pression de phosphore variant entre 2×10^{-6} Torr et 8×10^{-6} Torr, à une vitesse de croissance constante de $1\mu\text{m/h}$, pour un temps de dépôt de 20 min, soit environ 360 nm.

La Figure IV.4 montre la comparaison des diagrammes RHEED observés à la fin de la croissance.

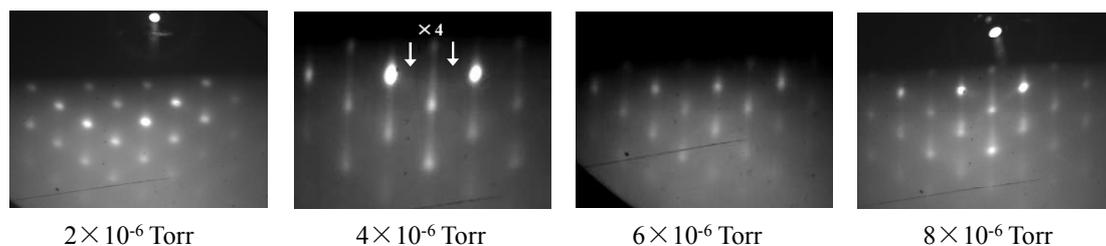


Figure IV-4: Diagrammes RHEED de la surface d'InP à la fin de croissance pour différentes pressions de P.

L'échantillon à $P_p=2 \times 10^{-6}$ Torr présente des tâches de Bragg et quasiment pas de lignes de diffraction. Il est possible pour cet échantillon que la pression de phosphore soit trop faible pour garantir l'accroche à la surface de l'InP. Concernant l'échantillon à $P_p=4 \times 10^{-6}$ Torr, on note la présence de lignes de diffraction ainsi qu'une reconstruction $\times 4$ de la surface d'InP(001) sur le diagramme RHEED. Pour les échantillons épitaxiés à $P_p \geq 6 \times 10^{-6}$ Torr, des lignes de diffraction très ténues sont présentes.

Comme pour la série précédente, les échantillons de cette série ont été analysés par diffraction des rayons X. Un spectre θ - 2θ de l'échantillon à $P_p=6 \times 10^{-6}$ Torr est présenté sur la Figure IV.5. Il présente une allure tout à fait similaire au spectre de la Fig.IV.3(b) correspondant à la série précédente.

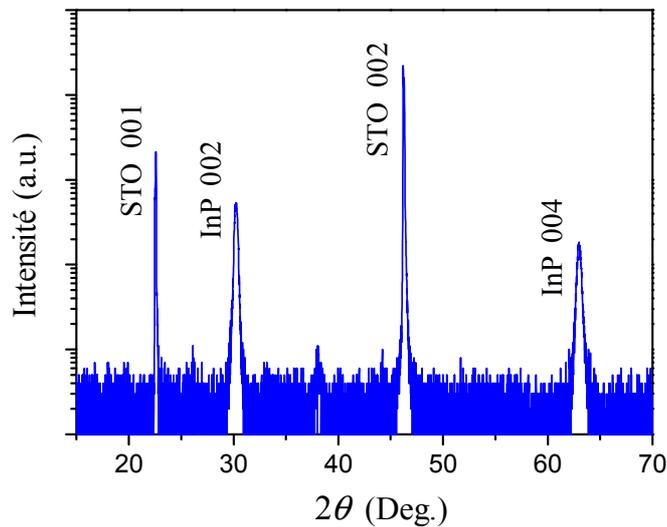


Figure IV-5: Scan θ - 2θ le long de la normale à la surface de l'échantillon déposé sous la pression P de 6×10^{-6} Torr lors de la second étape

P_p (Torr)	$2\theta_w$	$a_{\perp}^{\text{InP}} \pm 0.01 \text{ \AA}$	FWMH (002)	FWMH (004)	D (nm) (002)	D (nm) (004)
2×10^{-6}	30.27	5.90	0.35	0.49	21.67	17.88
4×10^{-6}	30.32	5.89	0.32	0.42	25.74	20.89
6×10^{-6}	30.24	5.90	0.34	0.44	24.19	14.49
8×10^{-6}	30.28	5.90	0.36	0.50	22.87	17.55

Tableau IV-2: Tableau représentant les valeurs extraites des résultats XRD pour chaque échantillon.

Par ailleurs, la distance moyenne entre deux défauts extraite de l'équation de Scherrer est reportée dans la Table IV.2 autour des réflexions InP(002) et InP(004) pour l'ensemble des échantillons de cette série. Le meilleur résultat est obtenu pour l'échantillon épitaxié sous $P_p=4\times 10^{-6}$ Torr.

Nous avons également optimisé la température de croissance à l'étape II. Pour ce faire, nous l'avons faite varier entre 460°C et 490°C, pour une pression de phosphore de 4×10^{-6} Torr et des conditions optimales obtenues à l'étape I. La Figure IV.7 montre la comparaison des diagrammes RHEED obtenus à la fin de la croissance. Les lignes de diffraction d'InP sont observées sur tous les échantillons, montrant que la coalescence est observée, à divers degrés, à toutes les températures. De plus, pour l'échantillon à $T=490^\circ\text{C}$, une reconstruction $\times 4$ de la surface d'InP(001) apparaît clairement, suggérant que la température de 490°C est optimale pour la coalescence des îlots.

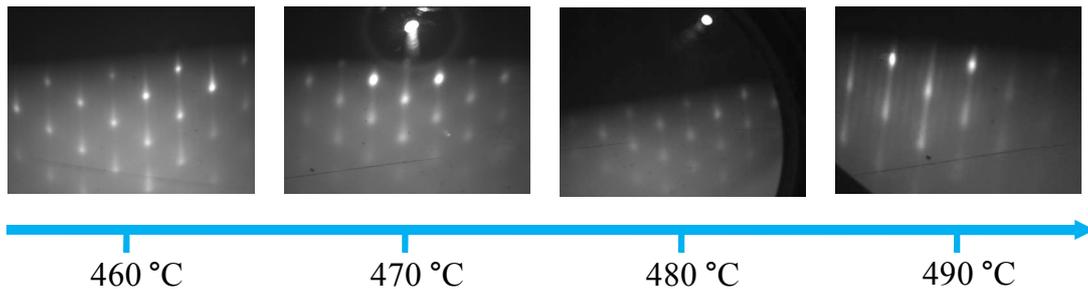


Figure IV-6: Diagrammes RHEED de la surface d'InP à la fin de croissance pour différentes températures.

IV.2.1.a.iii) Conclusion

Finalement, l'approche en trois étapes permet d'obtenir des couches cristallines d'InP(001) sur STO(001) par coalescence des îlots. Nous résumons ici les conditions de croissance optimisées:

- Etape I : $v=1\mu\text{m/h}$, $T=430^\circ\text{C}$, $P_p=1\times 10^{-5}$ Torr, épaisseur déposée de 10MCs.
- Etape II : $v=1\mu\text{m/h}$, $T=490^\circ\text{C}$, $P_p=1\times 10^{-5}$ Torr, épaisseur déposée de 100nm à 150nm d'InP, correspondant à l'apparition des lignes de diffraction et d'une reconstruction $\times 4$ de l'InP sur le cliché RHEED.

IV.2.1.b) Caractérisations structurales d'une couche bidimensionnelle d'InP(001) épitaxiée sur STO/Si(001)

En utilisant les conditions de croissance optimisées décrites dans la section précédente, nous avons pu épitaxier une couche bidimensionnelle d'InP(001) plane sur une couche tampon de STO/Si(001). Notons que la couche tampon de STO d'épaisseur de $\sim 50\text{nm}$ a été épitaxiée sur Si(001) par G. Niu à l'INL, conformément au procédé décrit dans Ref. [131].

Les Figure IV.7(a)-(b) illustrent les images HAADF-STEM et HRTEM en coupe transverse de la couche STO/Si, on peut constater le contraste très uniforme sur les images, illustrant une bonne cristallinité de la STO, en plus, nous pouvons clairement observer les atomes de strontium et de titane dans les images STEM HAADF. Le cliché RHEED relevé à la fin de croissance est montré à la Fig.IV.7(c), il présente des lignes de diffraction et une reconstruction $\times 2$ de la surface STO(001), caractéristique d'une couche de STO monocristalline 2D et plane. Par ailleurs, la morphologie de la couche STO épitaxiée est caractérisé par AFM, la Fig.IV.7(d) montre une image AFM $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ de la surface, il présente une valeur RMS de 0.11nm , confirmant une surface atomiquement planes.

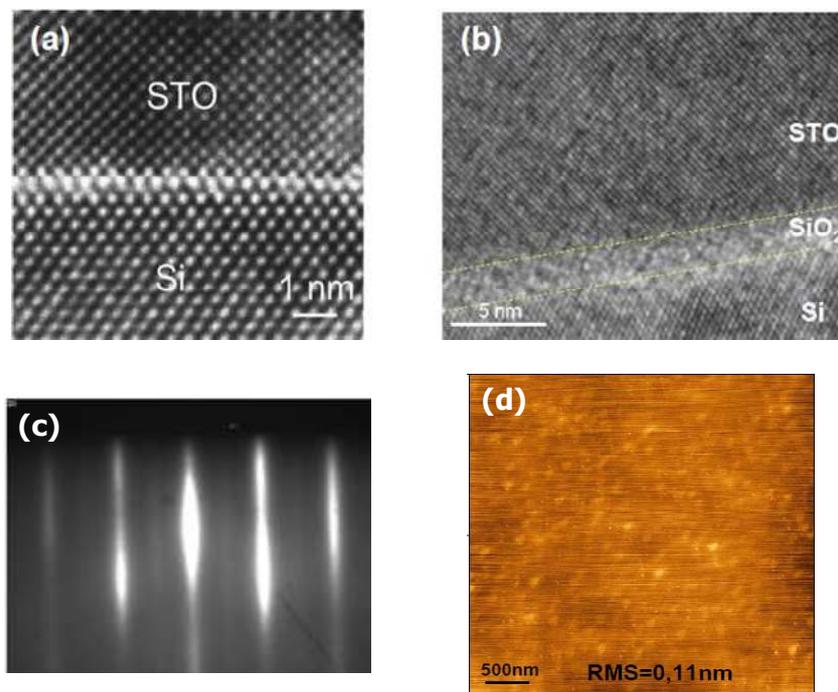


Figure IV-7 : (a) HAADF-STEM et (b) HRTEM d'échantillon STO/Si(001) (c) Diagramme RHEED obtenu après la croissance de 50nm de STO sur Si(001) (d) Image AFM $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ d'échantillon STO/Si(001)

La procédure utilisée pour la croissance de l'InP sur STO/Si(001) ainsi que les diagrammes RHEED obtenus à la fin de chaque étape sont présentés à la Fig. IV.8. Rappelons-nous que les coefficients thermiques du substrat STO et du tampon STO/Si sont différents, pour cela, les températures de croissance pour chaque étapes ont été ajustés, alors que les autres paramètres de croissance ont été restés inchangé.

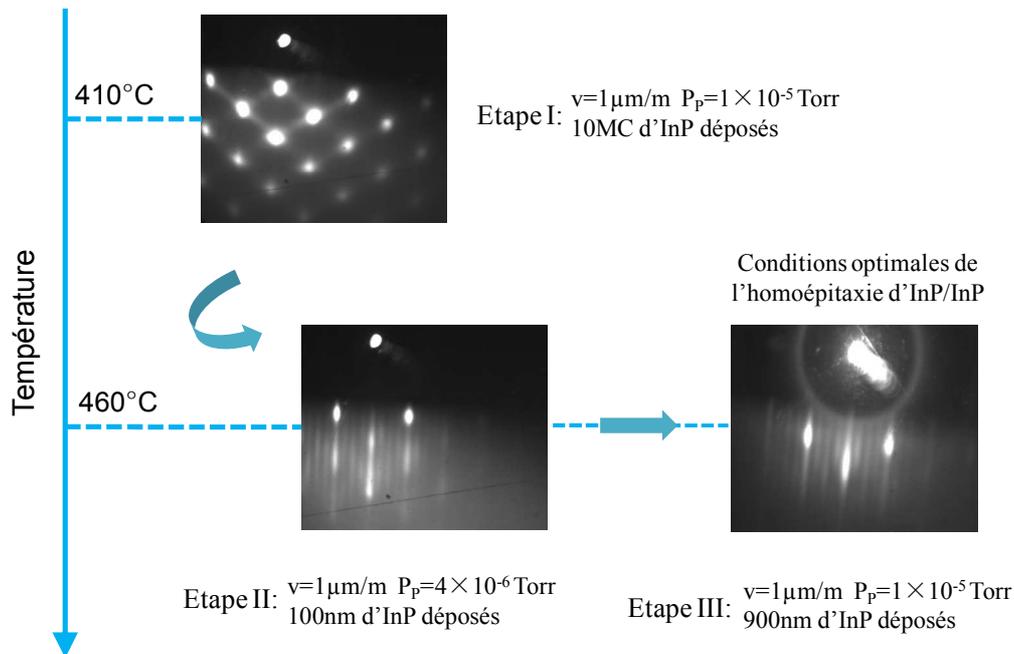


Figure IV-8: Procédure de croissance du système InP/STO/Si(001)

On peut constater qu'à la fin de la croissance de l'étape III (1 μm d'InP déposés sur STO/Si(001)), le cliché RHEED présente des lignes de diffraction très allongées et très brillantes, caractéristique d'une couche d'InP monocristalline 2D et plane. De plus, le cliché présente une reconstruction $\times 4$ de la surface InP(001), ce qui confirme que la couche est plane. En revanche, la reconstruction est observée chaque 90° , alors que nous nous attendons pour la surface de l'InP(001) et à cette température à une reconstruction (2×4) ^[132] (reconstruction $\times 2$ sur l'azimut perpendiculaire à celui pour laquelle une $\times 4$ est observée). Cette reconstruction, de type (4×4) , résulte en fait de la superposition d'une reconstruction (2×4) et d'une reconstruction (4×2) . La croissance de l'InP est bidomaine sur la surface du STO. Le phénomène est par ailleurs illustré à la Figure IV.9(b) : la surface (001) du STO présente une symétrie d'ordre 4, les directions à 90° les unes des autres sont strictement équivalentes d'un point de vue cristallographique. Cette symétrie est brisée par la reconstruction (2×1) du STO,

cependant cette reconstruction est bidomaine de type $(2 \times 1) + (1 \times 2)$, ce qui fait que même une surface reconstruite du STO présente globalement une symétrie d'ordre 4. Au contraire, la surface (001) de l'InP présente une symétrie d'ordre 2 : les deux directions orthogonales de cette surface n'ont pas les mêmes caractéristiques cristallines. En d'autres termes, il existe deux façons équivalentes de « poser » l'InP(001) sur le STO(001). Il résulte alors de ceci la présence de domaines dans la couche d'InP, très semblables aux domaines de phases observés lors de la croissance de III-V sur Si ou Ge ^[133, 134, 135]. L'existence de ces domaines de phase, déjà commentée dans la *Section I.2.2*, est révélée par les reconstructions de la surface de l'InP.

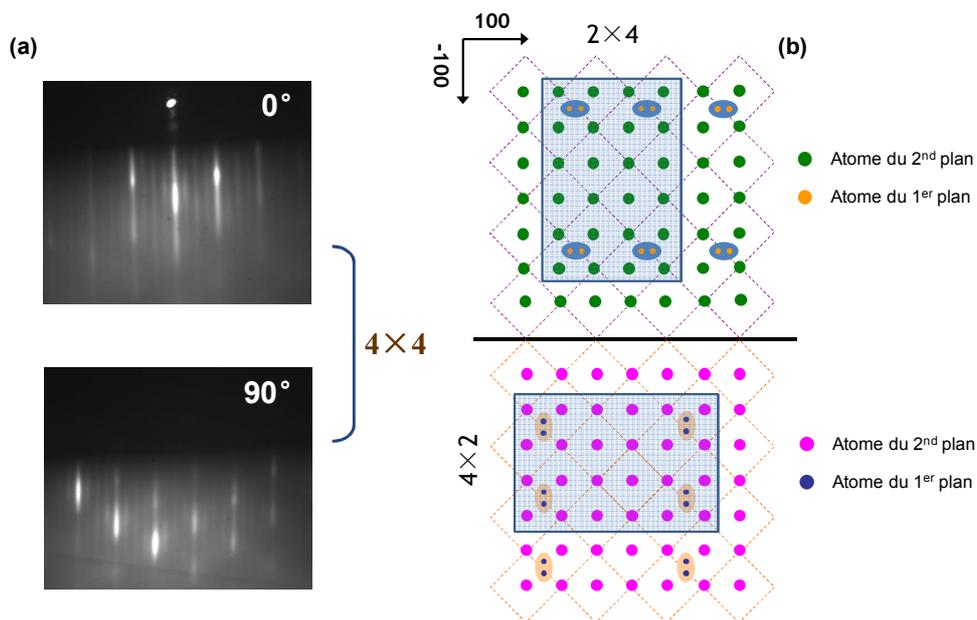


Figure IV-9: (a) Diagramme RHEED obtenus à 0° et à 90° après la croissance d'une couche de $1\mu\text{m}$ de InP(001) sur STO/Si(001) (b) Reconstruction (2×4) de la surface InP (001) pour les deux domaines.

Cette couche d'InP/STO/Si a été caractérisée par AFM et TEM. La Figure IV.10(a) montre une image AFM $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de la couche InP(001) coalescée. La surface est parfaitement lisse ($\text{RMS} = 0.8\text{nm}$), montrant la bonne qualité de la couche. Cependant, elle est constituée de grands domaines dont l'extension latérale est de l'ordre du μm . Ces domaines sont les domaines de phase discutés plus haut. L'image TEM en coupe transverse de la couche est présentée sur la Figure IV.10(b). Aucune dislocation traversant n'a été détectée dans la couche. Cependant, l'InP contient une forte densité de micromacles, dont l'origine a été discutée dans la *Section III.4.4*. Ces micromacles partent de l'interface et se propagent en se recombinaison progressivement dans la structure, la densité de macles dans la région de

l'interface (10^{10} cm^{-2}) est ainsi plus grande que dans la région de la surface de la couche d'InP (quelques 10^8 cm^{-2}).

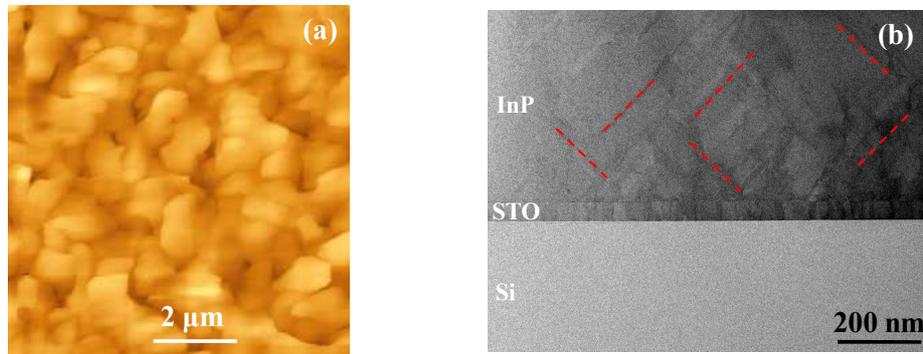


Figure IV-10 : (a) Image AFM de la surface d'une couche de $1 \mu\text{m}$ d'InP (001) sur STO (001) (b) Image TEM en coupe transverse d'une structure d'InP/STO/Si(001).

IV.2.2) Etude du système InP(111)/Gd₂O₃/Si(111)

Concernant le système InP(111)/Gd₂O₃/Si(111), nous avons employé la même stratégie en trois-étapes pour obtenir une couche d'InP(111) plane. La Figure IV.11(a) montre le cliché RHEED obtenu à la fin de la croissance (après le dépôt de $1 \mu\text{m}$ InP). On y observe des lignes de diffraction et même une reconstruction $\times 2$ de la surface d'InP(111), attestant de la coalescence des îlots. De plus, la vitesse de coalescence est très rapide, les lignes de diffraction apparaissent après le dépôt d'une dizaine de monocouches d'InP.

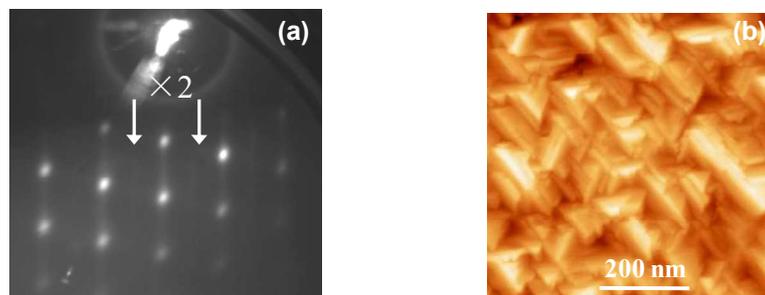


Figure IV-11 : (a) Diagramme RHEED obtenu après croissance d'une couche de $1 \mu\text{m}$ d'InP (111) sur Gd₂O₃/Si (111) (b) Image AFM en mode topographique de la surface d'une couche de $1 \mu\text{m}$ d'InP (111) sur Gd₂O₃/Si (111)

La Figure IV.11(b) montre une image AFM présentant la morphologie de la surface d'un échantillon correspondant. La valeur de RMS extraite sur l'image entière est $\sim 17\text{nm}$. Cette forte rugosité est corrélée avec la présence des tâches de Bragg intenses sur RHEED. Ceci est en partie lié à la difficulté de faire croître l'InP selon l'orientation (111). Notons que même dans le cas d'une homoépitaxie, l'obtention de couches d'InP(111) lisses et non maclées nécessite l'utilisation de substrats désorientés ^[136, 137].

Les Figures IV.12(a)-(b) présentent des images TEM en vue plane et transverse de l'échantillon. La densité de macles moyenne est de $\sim 2.8 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$.

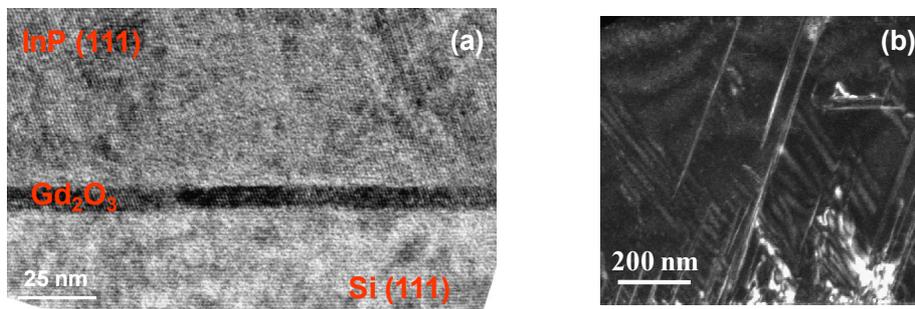


Figure IV-12: (a) Vue TEM d'une couche d'InP(111)/Gd₂O₃(111)/Si(111) (b): coupe TEM (faisceau faible) de la couche. Les défauts présents dans la couche sont des micromacle.

IV.2.3) Etude du système InP(111)/STO(001)

Pour le système InP(111)/STO(001), nous avons effectué la croissance en suivant la stratégie en 3-étapes. Malheureusement, le diagramme RHEED met toujours en évidence la présence de tâches de Bragg lors de la croissance (Figure IV.13(a)). De plus, la morphologie de la surface après un dépôt d'environ $1\mu\text{m}$ InP (Fig.IV.13(b)) présente une très forte rugosité (RMS=24nm). L'absence de coalescence et la très forte rugosité caractéristique associés au système InP(111)/STO(001) est liée aux légères désorientations dans le plan des îlots formés aux premiers stades de la croissance ^[138]. Cela indique l'importance de l'orientation de l'InP sur la qualité structurale des couches coalescées : lorsque l'InP est orienté (100) sur STO(001), la coalescence des îlots est réalisable, en revanche, lorsque l'InP est orienté (111) sur STO (001), la coalescence des îlots apparait plus difficile à réaliser.

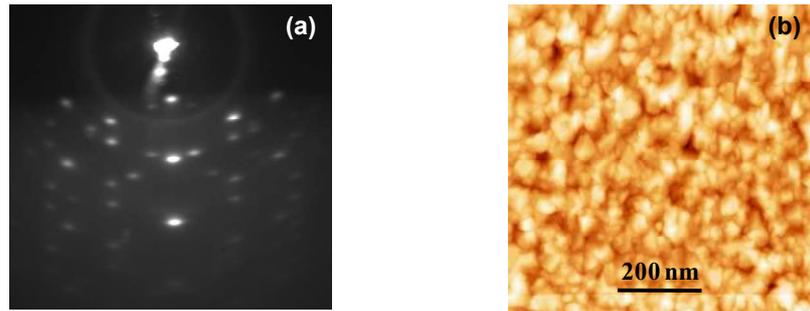


Figure IV-13: (a) Diagrammes RHEED obtenu après la croissance d'une couche de $1\mu\text{m}$ d'InP (111) sur STO(001) (b) Image AFM en mode topographique de surface InP

IV.2.4) Conclusion

Nous avons étudié la coalescence des îlots semiconducteurs sur oxyde pour trois systèmes : InP(100)/STO/Si(100), InP/Gd₂O₃/Si(111) et InP(111)/STO(001). Pour le système InP(111)/STO(001), aucune coalescence n'est observée. Pour les systèmes InP(100)/STO/Si(100) et InP/Gd₂O₃/Si(111), la coalescence des îlots est obtenue, comme le montre notamment la présence des lignes de diffraction et de reconstructions de surface de l'InP sur les clichés RHEED. L'épaisseur d'InP nécessaire pour observer la formation de lignes sur le cliché du système InP(001)/STO/Si(001) est $\sim 100\text{nm}$. Pour le système InP/Gd₂O₃/Si(111), la coalescence est très rapide et se produit après le dépôt d'environ une dizaine de monocouches d'InP. En effet, la vitesse de coalescence est en corrélation avec le mouillage du semiconducteur sur oxyde. Etant donné que les îlots d'InP mouillent mieux sur le Gd₂O₃ que sur le STO (Fig. III.4), la coalescence sur Gd₂O₃ est plus rapide que sur le STO.

IV.3) Hétérostructures à puits quantique d'InAsP/InP épitaxiées sur substrat de STO(001) et sur STO/Si(001)

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'évaluer la possibilité d'utiliser des templates cristallins d'oxydes/Si pour l'intégration monolithique d'hétérostructures III-V sur Si. Nous présentons dans cette section un certain nombre de résultats expérimentaux concernant les propriétés structurales et optiques d'hétérostructures à puits quantique d'InAsP insérées dans une matrice d'InP épitaxiée sur substrat de STO(001) ou sur template de STO/Si(001). Ces résultats démontrent les potentialités du procédé, et permettent de tirer un certain nombre de conclusions quant aux perspectives de développements à mettre en œuvre pour le fiabiliser.

IV.3.1) Etude de l'influence des défauts sur les propriétés optiques d'un puits quantique d'InAsP/InP épitaxié sur substrat de STO(001)

Même dans nos conditions de croissance optimisées, l'InP épitaxié sur STO contient des défauts étendus. Ces défauts étendus sont essentiellement des micromacles se formant lors de la coalescence des îlots, et se propagent en s'annihilant peu à peu dans la structure épitaxiée. Nous avons montré également que l'InP épitaxié sur STO était bidomaine. Les parois d'inversion résultant de cette croissance bidomaine sont susceptibles d'avoir une influence sur les propriétés optiques du semiconducteur épitaxié. L'objectif de cette section est de décrire et d'élucider l'impact de ces défauts sur les propriétés optiques de nos hétérostructures.

Nous avons épitaxié une hétérostructure à puits quantique d'InAsP/InP sur un substrat de STO(001). Pour ce faire, les conditions de croissance « optimales » décrites précédemment ont été utilisées pour la reprise de l'InP. A partir de l'étape III, l'InP a été épitaxié à 490°C, sous une pression de phosphore de 10^{-5} Torr et à une vitesse de 1 $\mu\text{m/h}$. Le puits quantique d'InAsP a été déposé sur une couche d'InP de 1 μm d'épaisseur, et recouvert d'une couche d'InP de 20 nm. Le puits lui-même présente une épaisseur de 7 nm, et une composition en As de 52%. Il a été épitaxié à 510°C sous pression partielle de P et d'As de 4×10^{-6} Torr et 2.7×10^{-6} Torr, respectivement. Pour comparaison, nous avons épitaxié sur substrat d'InP(001)

une hétérostructure équivalente (puits quantique d' $\text{InAs}_{0.63}\text{P}_{0.37}$ de 6nm). Les structures de deux échantillons sont illustrées à la Figure IV.14.

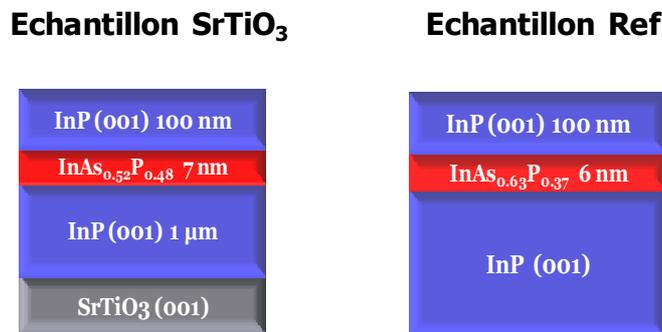


Figure IV-14 : Schématique représentant les échantillons STO et échantillon Ref

IV.3.1.a) Analyse des spectres de PL

Les deux échantillons ont été étudiés par photoluminescence en fonction de la température, entre 13K et à 300K. Cette étude est effectuée à l'INL en collaboration avec C. Bru-Chevallier avec l'aide de A. El Akra. Pour ce faire, le montage de PL est excité par un laser Ar⁺ (514.5nm), avec une puissance de 30mW focalisée sur une tâche de 200µm large. L'échantillon est monté dans un cryostat à Helium dont la température est contrôlée. La luminescence est dispersée sur un monochromateur, puis collecté avec un détecteur InGaAs détecteur refroidi à l'azote liquide.

Les spectres des deux échantillons à 13 K et 300 K, sont comparés sur la Figure IV.15. A température ambiante, l'émission du puits quantique épitaxié sur STO (dénommé échantillon STO par la suite) est centrée à 1350 nm (~0.92eV), alors que celle du puits quantique sur InP (dénommé échantillon Réf. par la suite) est centrée à 1460nm (~0.85eV). Egalement, l'intensité de PL de l'échantillon STO est ~100 fois plus petite que celle de l'échantillon Ref. En outre, la largeur à mi-hauteur (FWMH) du pic de l'échantillon STO est de ~53nm (~36meV), alors que celle du pic de l'échantillon Ref est de ~47nm (~28meV). Cette comparaison au premier ordre indique que des défauts structuraux influencent les propriétés de PL de l'échantillon STO, et indique aussi que les propriétés d'émission de ce puits quantique sont tout à fait honorables. En particulier, la largeur à mi hauteur du spectre

de PL du puits quantique sur STO est tout à fait comparable à celle de l'échantillon de référence.

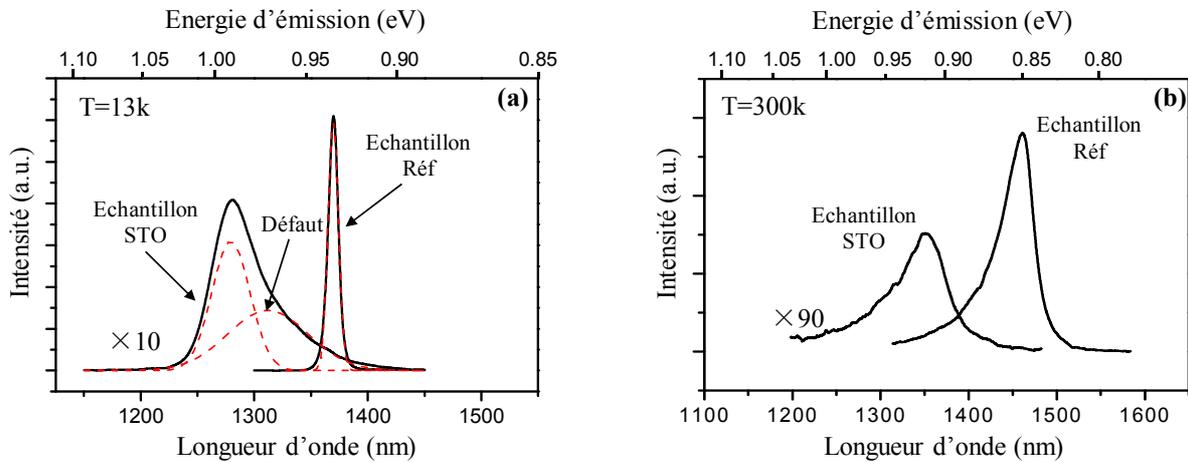


Figure IV-15: Spectres de PL des échantillons épitaxiés sur STO et sur InP, (a) à 13K et (b) à température ambiante

A 13K, l'échantillon de référence présente un pic très fin, son intensité de PL est 15 fois plus grande que celle de l'échantillon STO. De plus, l'émission du puits quantique de l'échantillon STO peut être déconvoluée en deux pics Gaussiens. L'épaule à basse énergie dans le spectre évoque l'effet de défauts structuraux à proximité du puits quantiques, qui peuvent favoriser des inhomogénéités locales de composition, par exemple l'accumulation d'As.

IV.3.1.b) Evolution de l'intensité de PL avec la température

Les spectres de PL relevés à différentes températures ont été fittés avec des gaussiennes (une pour l'échantillon de Réf., deux pour l'échantillon STO entre 13 et 190 K puis une seule à plus haute température). L'évolution de l'intensité intégrée de PL avec la température déduite de ces fits a été normalisée à la valeur obtenue à 13K, puis tracée à la Figure IV.16 sous la forme d'un diagramme d'Arrhénius.

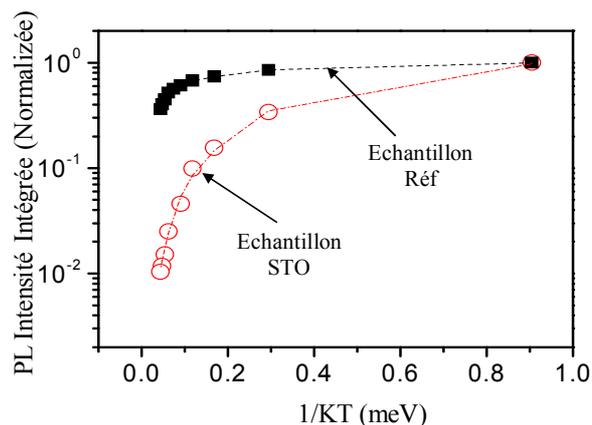


Figure IV-16: Evolution de l'intensité de PL intégrée pour l'échantillon épitaxié sur STO et sur InP en fonction de la température.

Pour les deux échantillons, on observe que l'intensité de PL reste à peu près constante aux températures basses, puis diminue au-delà d'une certaine température. Cette allure est typique de la présence, dans les deux échantillons, de défauts non radiatifs activés thermiquement ^[139, 140]. Ce type de courbe peut être ajusté avec un modèle qui décrit chaque canal non radiatif par une énergie d'activation, correspondant à l'énergie à fournir aux porteurs de charge pour rejoindre le centre non-radiatif, et par un pré-facteur correspondant à la proportion entre la probabilité de recombinaison non-radiative dans le défaut et la probabilité de recombinaison radiative dans le puits quantique ^[141, 142]. Deux canaux non-radiatifs ont été nécessaires pour fitter les données expérimentales de la Fig.IV.16 dont l'évolution de l'intensité intégrée du spectre de PL en fonction de la température obéit à la loi suivante ^[143, 144, 145] :

Equation IV-2 :

$$I^i(T) = \frac{I^i(0K)}{1 + A_1^i \times \exp\left(-\frac{E_1^i}{k \times T}\right) + A_2^i \times \exp\left(-\frac{E_2^i}{k \times T}\right)}$$

où les indices 1 et 2 désignent les canaux non-radiatifs. L'indice i ($i=Ref.$ ou STO) se réfère à l'échantillon (échantillon référence ou échantillon STO). A et E sont respectivement le pré-facteur défini ci-dessus et l'énergie d'activation, T la température et k la constante de Boltzman. Les paramètres optimums pour l'ajustement (lignes en pointillé à la Fig. IV.16) sont réunis dans la Table IV.3.

	A_1	E_1 (meV)	A_2	E_2 (meV)
Echantillon STO	19.9	7.9	376.6	42
Echantillon Ref	0.9	5.6	11.1	56

Tableau IV-3: Paramètres correspondant au meilleur fit sur la Figure IV.16

Pour les deux échantillons, le premier canal non-radiatif est caractérisé par une énergie d'activation faible ($E_1^{SrTiO_3} = 7.9$ meV and $E_1^{ref} = 5.6$ meV). Ces valeurs sont très proches des énergies de liaison des excitons dans les puits quantique d'InGaAs/InP ayant des épaisseurs équivalentes [146]. Le premier canal non-radiatif peut donc être attribué à la dissociation des excitons piégés dans les puits, suivie de la recombinaison non-radiative des porteurs dans les défauts situés dans les puits ou à proximité immédiate [147]. Ces défauts sont plus actifs dans l'échantillon de STO , comme le montre la plus grande valeur de $A_1^{SrTiO_3}$.

Les énergies d'activation associées au second canal non-radiatif sont plus grandes pour les deux échantillons ($E_2^{STO} = 42$ meV et $E_2^{ref} = 56$ meV). Afin d'identifier l'origine de ces canaux non radiatifs, nous avons calculé les diagrammes de bande des deux puits quantiques à 300K, en utilisant un modèle **k.p** 2 bandes [148] prenant en compte l'effet de la contrainte dans le puits. Les diagrammes de bande calculés pour les deux échantillons sont présentés sur la Figure IV.17. Les énergies de transitions hh_1 - hh_2 calculées (42 et 56meV) entre le premier état excité et le second état excité des trous lourds correspondent parfaitement avec les énergies d'activation associées au second canal non-radiatif. Ce résultat suggère le scénario suivant : à basse température, les trous sont confinés dans le premier état excité des trous lourds (hh_1). Leur probabilité de présence dans le niveau hh_2 augmente en augmentant la température. Une fois localisés dans le niveau hh_2 , l'extension de leur fonction d'onde hors du puits est beaucoup plus grande que lorsqu'ils sont sur le niveau hh_1 . La probabilité que les

trous du niveau hh_2 soient couplés à des défauts à proximité immédiate du puits est donc plus forte que la probabilité de couplage des trous du niveau hh_1 . Par ailleurs, $A_2^{SrTiO_3}$ est plus grand que A_2^{ref} , indiquant que les recombinaisons non-radiatives sont plus efficaces dans l'échantillon STO.

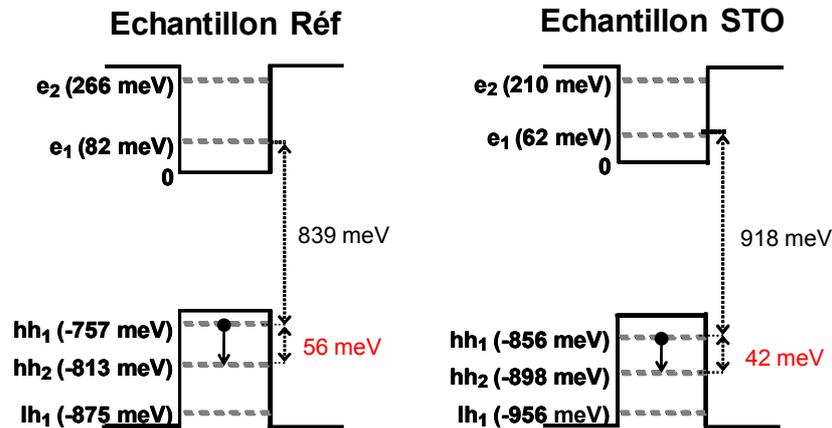


Figure IV-17: Diagrammes de bande calculés pour l'échantillon réf et l'échantillon STO

Cette étude montre que le principal canal non-radiatif dans l'échantillon STO est associé à l'excitation thermique des trous du niveau hh_1 vers le niveau hh_2 , et à leur recombinaison dans des défauts situés à proximité immédiate du puits (i.e. à une distance de l'ordre de l'extension de la fonction d'onde hors du puits). Par ailleurs, la présence de l'épaule détecté à basse énergie et à basse température sur le spectre PL de l'échantillon STO suggère des inhomogénéités de composition du puits, et plus particulièrement la présence de zones riches en As. Les parois d'inversion et les micromacles, susceptibles de constituer des zones d'incorporation préférentielle pour l'As sont probablement à l'origine de ces inhomogénéités de composition, ainsi que de l'efficacité plus grande des mécanismes non-radiatifs dans l'échantillon STO.

IV.3.2) Hétérostructures à puits quantique d'InAsP/InP sur STO/Si(001)

Les études optiques présentées dans la section précédente concernent une hétérostructure épitaxiée sur substrat de STO(001). Nous avons épitaxié une hétérostructure équivalente avec les mêmes conditions de croissance sur une couche tampon de STO/Si(001). Pour évaluer l'effet et le nécessité d'utiliser une couche tampon de STO, nous avons épitaxié la même hétérostructure directement sur Si, sans couche tampon d'oxyde, comme il est montré à la Figure IV.18. Ces deux échantillons sont étudiés et comparés dans cette section.

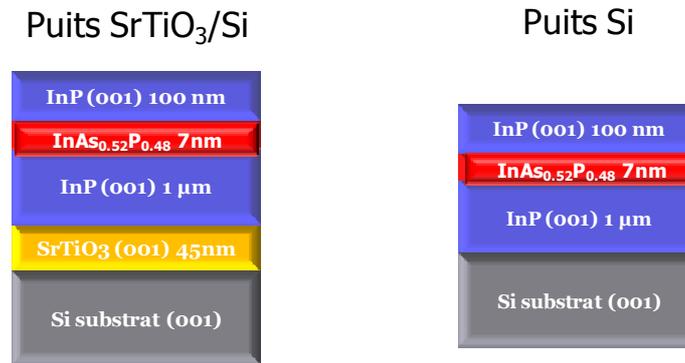


Figure IV-18 : Schématisation représentant les puits quantique épitaxié sur STO/Si et sur Si

IV.3.2.a) Analyse RHEED

Les Figures IV.19(a)-(b) présentent la comparaison des clichés RHEED relevés en fin de croissance pour les deux échantillons.

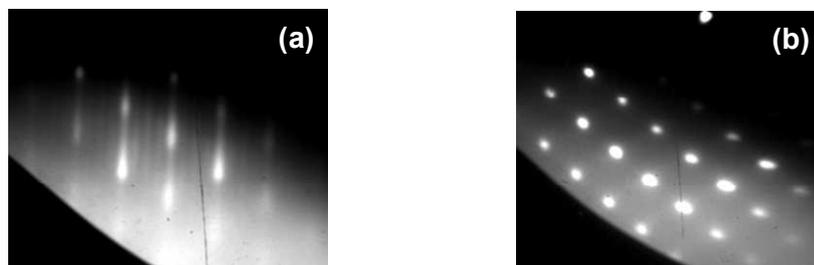


Figure IV-19: Diagrammes RHEED obtenus après le dépôt du puits quantique d'InAsP/InP (a) sur STO/Si (001) (b) sur Si (001) directement

Pour le puits quantique épitaxié sur STO/Si(001) (puits quantique STO/Si), le cliché RHEED présente des lignes de diffraction et une reconstruction $\times 4$ de la surface d'InP (001), attestant d'une bonne qualité de la couche épitaxiée et de sa surface. Par contre, pour le puits quantique épitaxié sur Si (puits quantique Si), le cliché présente des tâches de Bragg, signature d'une très forte rugosité de la couche épitaxiée.

IV.3.2.b) Analyse par diffraction des rayons X

Des analyses XRD ont été menées à l'INL par Benoit Gobaut, avec l'aide de José Pénuelas et Ludovic Largeau (LPN). Le spectre de diffraction X θ - 2θ de l'échantillon puits quantique STO/Si est présenté sur la Figure IV.20. Les pics centrés à $2\theta=46.46^\circ$ et 69.13° correspondent aux réflexions 002 du film de STO(001) et 004 du substrat de Si(001), respectivement. Sur le spectre, on observe un pic plus large centré à $2\theta=63.35^\circ$, correspondant à la diffraction des plans (004) du film d'InP(001). Le pic moins intense à côté du pic InP 004 correspond à la diffraction du puits quantique.

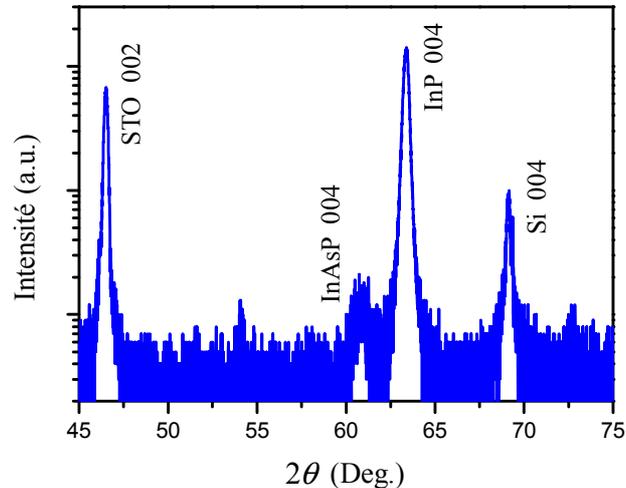


Figure IV-20: Scan θ - 2θ à la normale de l'échantillon du puits quantique sur STO/Si(001)

Les cartographies du réseau réciproque (RSM) autour des réflexions symétriques d'InP 004 pour les deux échantillons sont présentées la Figure IV.21. Concernant le puits quantique STO/Si (Fig.IV.21(a)), on peut observer des pics de diffraction correspondant aux Si(004), InP(004) et STO(002). Sur la cartographie de l'échantillon puits quantique Si (Fig.IV.21(b)), les réflexions InP 004 et Si 004 sont clairement visibles. On note également la

présence d'un pic supplémentaire à $2\theta=69.5^\circ$, correspondant à la diffraction de plans (221) de l'InP. Ce dernier pic résulte probablement de la présence en forte densité de dislocations émergentes dans la couche d'InP sur Si^[149]. De plus, on peut noter que les pics de diffraction d'InP(004) et de Si(004) ne sont pas alignés, indiquant une assez forte désorientation entre l'InP et le Si, résultant probablement de la relaxation plastique de l'InP.

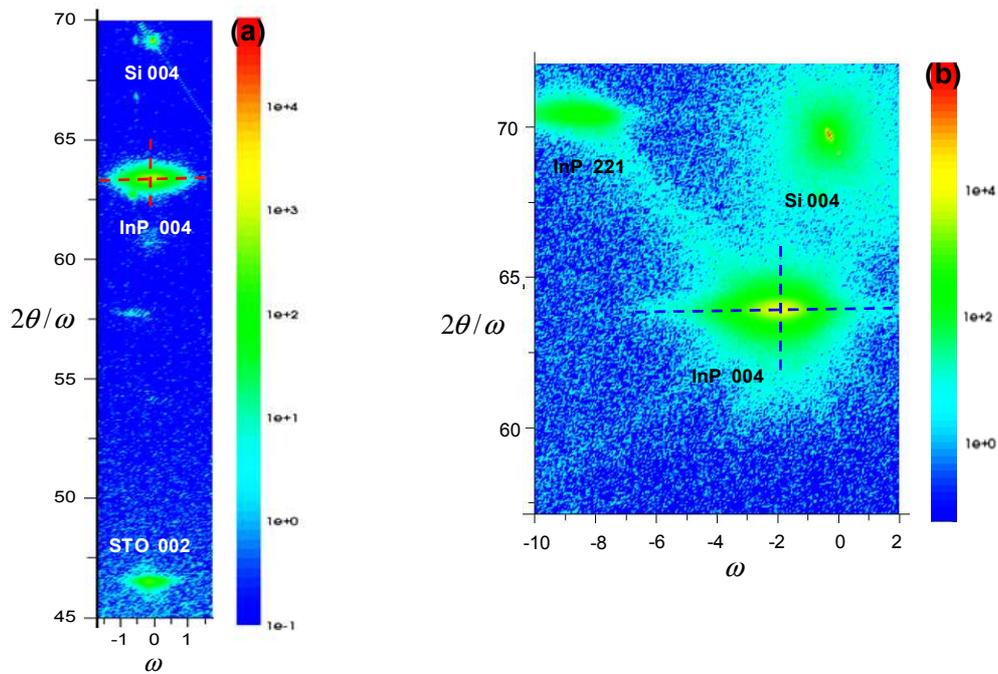


Figure IV-21: Cartographie dans l'espace réciproque autour des réflexions symétriques d'InP 004 pour (a) puit quantique sur STO/Si(001) (b) puit quantique sur Si(001)

Les profils $2\theta/\omega$ et ω extraits de RSM le long des lignes pointillées sur les réflexions InP 004 des deux échantillons sont présentés la Figure IV.22.

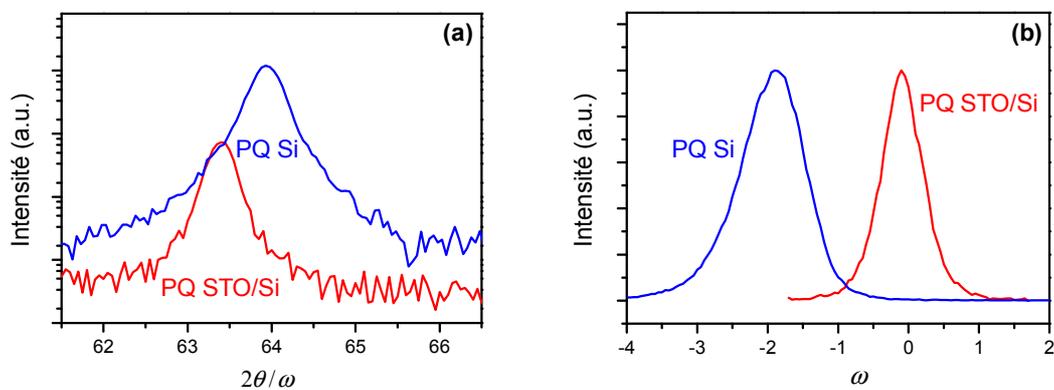


Figure IV-22: (a) Scans $2\theta/w$ des réflexions 004 des deux échantillons (b) Scan w sur les pics InP(004) de deux échantillons

On peut noter que sur les profils $2\theta/\omega$, les largeurs à mi-hauteur (FWMH) de l'échantillon STO/Si et l'échantillon Si sont 0.311° et 0.359° respectivement, à partir de ces valeurs de FWHM, nous avons calculé la distance moyenne D entre deux défauts le long de l'axe de croissance calculée avec la formule de Scherrer et on a : $D_{\text{STO/Si}} = 26.60\text{nm}$ pour l'échantillon STO/Si et $D_{\text{Si}}=26.01\text{nm}$ pour l'échantillon Si. Ces deux valeurs sont équivalentes, montrant que la densité de défauts dans les deux échantillons est comparable. Sur les profils en ω , la largeur du pic du puits quantique STO/Si (0.634°) est sensiblement plus petite que celle du puits quantique Si (1.001°), montrant que la mosaïcité de la couche InP sur STO/Si est beaucoup plus petite que celle de l'InP épitaxié directement sur Si.

Nous avons également effectué les cartographies autour des réflexions asymétriques d'InP 115 afin d'extraire les paramètres de mailles de l'InP hors plan et dans le plan pour les deux échantillons. Afin de compenser les effets de tilt des couches épitaxiées, ces cartographies ont été relevées selon 4 azimuts orthogonaux. De plus, pour les réflexions asymétriques, nous avons mesuré les positions en 2θ et ω des réflexions 115 et -1-15 de l'InP. Les paramètres de mailles de la couche ont été calculés en considérant les valeurs moyennes de ces positions pour les différentes cartographies.

La couche d'InP directement épitaxiée sur Si présente un paramètre de maille :

$$a_{\text{Si}\parallel} = 5.867 \pm 0.004 \text{ \AA} \text{ dans le plan}$$

$$a_{\text{Si}\perp} = 5.866 \pm 0.0017 \text{ \AA} \text{ hors plan}$$

La couche épitaxiée sur STO/Si présente un paramètre de maille :

$$b_{\text{STO}\parallel} = 5.867 \pm 0.004 \text{ \AA} \text{ dans le plan}$$

$$b_{\text{STO}\perp} = 5.858 \pm 0.0017 \text{ \AA} \text{ hors plan}$$

InP et le Si présentent des paramètres de maille massifs respectivement de 5.8687 \AA et 5.431 \AA . De plus, concernant le template STO/Si(001) que nous élaborons, le STO est complètement relaxé sur Si. Le désaccord de maille entre InP et Si est de 8% à température ambiante, et celui entre InP et STO vaut 6.3%. Dans ces conditions, l'observation d'une contrainte en tension pour l'InP épitaxié sur STO/Si ($b_{\text{STO}\perp} < b_{\text{STO}\parallel}$) est a priori surprenante.

Ceci est lié à la différence entre les coefficients de dilatation thermique de l'InP et du Si. Pour les deux échantillons, l'InP a été déposé à 460°C. Le coefficient de dilatation thermique de l'InP (β_{InP}) vaut $4.6 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ et celui du Si (β_{Si}) vaut $2.6 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ [150]. Le substrat de Si étant bien plus épais que l'InP, et la contribution du STO étant négligeable étant donnée sa faible épaisseur, l'InP est soumis à une contraction anisotrope pendant la descente en température après la croissance : son paramètre de maille dans le plan suit celui du Si, et son paramètre de maille hors plan est piloté par un coefficient de dilatation thermique effectif β_{corr} , qui dépend de ceux de l'InP et du Si (β_{InP} et β_{Si}) et vaut [151] :

Equation IV-3 :

$$\beta_{corr} = \beta_{InP} - \frac{2\nu}{1-\nu}(\beta_{Si} - \beta_{InP})$$

$\nu = 0.36$ étant le coefficient de Poisson de l'InP. Les effets de contrainte thermique masquent donc les effets de contrainte épitaxiale. Il est cependant possible, afin de révéler les effets de contraintes épitaxiales, de calculer les paramètres de maille de l'InP à la température de croissance (460°). Ils obéissent à la relation :

Equation IV-4 :

$$\alpha_{460} = \alpha_{20} \cdot (1 + \beta \cdot (460 - 20))$$

avec $\beta = \beta_{Si}$ pour le paramètre de maille dans le plan, et $\beta = \beta_{corr}$ pour le paramètre de maille hors plan. On trouve ainsi pour les paramètres de maille de l'InP directement épitaxié sur Si :

$$a_{Si//}^{460} = 5.873 \pm 0.004 \text{ \AA}$$

$$a_{Si\perp}^{460} = 5.883 \pm 0.0017 \text{ \AA}$$

pour l'InP épitaxié sur STO/Si :

$$a_{STO//}^{460} = 5.874 \pm 0.004 \text{ \AA}$$

$$a_{STO\perp}^{460} = 5.875 \pm 0.0017 \text{ \AA}$$

A 460°C, l'InP présente un paramètre de maille massif de 5.880 Å. En tenant compte des erreurs de mesure, l'InP épitaxié sur STO/Si est complètement relaxé ($a_{STO//}^{460} = a_{STO\perp}^{460} \sim 5.880 \text{ \AA}$),

alors que l'InP directement épitaxié sur Si est toujours légèrement contraint en compression ($a_{Si\perp}^{460} > a_{Si\parallel}^{460}$). Ceci est lié à la différence d'accommodation du paramètre de maille pour les deux échantillons : sur STO, l'InP prend son paramètre de maille massif dès le début de la croissance, alors que sur Si, il est initialement contraint et relaxe progressivement, ce qui conduit à la détection d'une légère contrainte en compression dans la couche de 500nm d'épaisseur.

IV.3.2.c) Analyse par photoluminescence

Les spectres de photoluminescence relevés à 300K du puits quantique sur STO/Si(001) et sur Si(001) ont comparés sur la Figure IV.23.

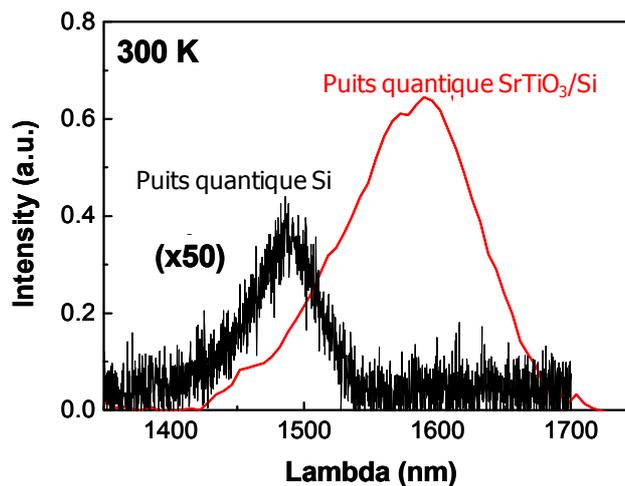


Figure IV-23: Spectres de PL relevés à 300K du puits quantique InAsP/InP sur STO/Si(001) et sur Si (001)

Pour le puits quantique STO/Si, un pic intense centré à 0.78 eV est détecté. Il présente une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 57meV, comparable à celle obtenue pour le puits épitaxié sur substrat de STO discuté dans les sections précédentes, et à celle observée pour un puits épitaxié sur substrat d'InP. Pour le puits quantique Si, un pic faible et très bruité est détecté à 0.82 eV, à condition de pousser le gain de détection au maximum. Ce pic ne peut pas être attribué avec certitude au puits quantique, et peut également résulter de la photoluminescence du substrat de silicium.

IV.3.2.d) Conclusion

Les analyses détaillées présentées ci-dessus montrent l'intérêt d'utiliser un buffer de STO pour intégrer des hétérostructures III-V sur Si : le puits quantique épitaxié sur STO/Si présente une qualité cristalline et optique bien supérieure à celle du puits épitaxié sur Si directement sans couche tampon d'oxyde. Les principaux défauts détectés dans la structure sont des macles, essentiellement formée lors de l'étape de coalescence des îlots, au début de la croissance. Ces résultats encourageants nous poussent à poursuivre l'étude de cette stratégie d'intégration, et nous présenterons dans les perspectives de ce manuscrit quelques pistes pour améliorer encore la qualité des couches intégrées.

IV.3.3) Vers la réalisation d'un laser à microdisque

Un laser à microdisque contenant un puits quantique InP/InAsP sur STO(001) a été également réalisé. Le microdisque a une épaisseur totale de $1\mu\text{m}$ et un diamètre de $10\mu\text{m}$. Il contient un puits quantique, centré dans la structure, et émettant à 1140nm à température ambiante. Une cartographie de PL de ce microdisque, relevée à 300K sous faible puissance d'excitation est présentée sur la Figure IV.24.

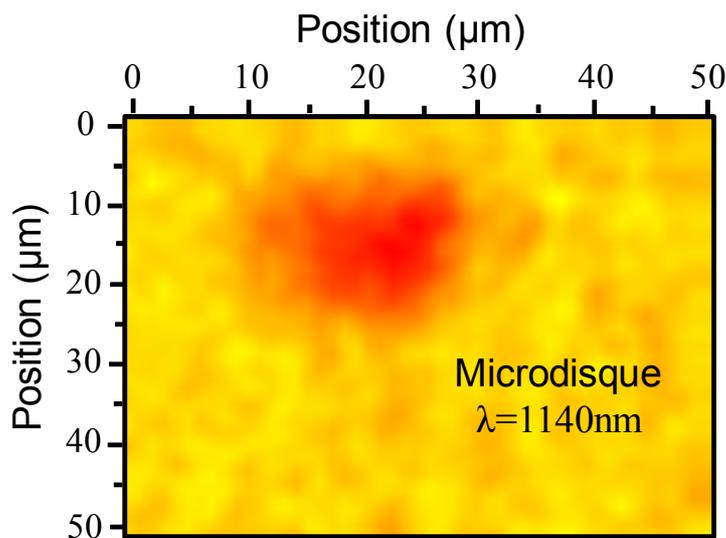


Figure IV-24: Cartographie de photoluminescence relevée à 300K sous faible puissance d'excitation.

La Figure IV.25 montre une image infrarouge du microdisque pompé optiquement à 300K en quasi-continu. La forme annulaire de la zone éclairée indique que la lumière émise par le microdisque est guidée par des modes de galerie.



Figure IV-25 : Image infrarouge du microdisque pompé optiquement à 300K en quasi-continu

Le spectre d'émission du microdisque relevé à la température ambiante sous pompage quasi continu est présenté la Figure IV.26. On peut observer que le microdisque luminescence à température ambiante et que la lumière émise est guidée dans les modes de galerie du résonateur (structuration de la photoluminescence par les modes de galerie de la structure).

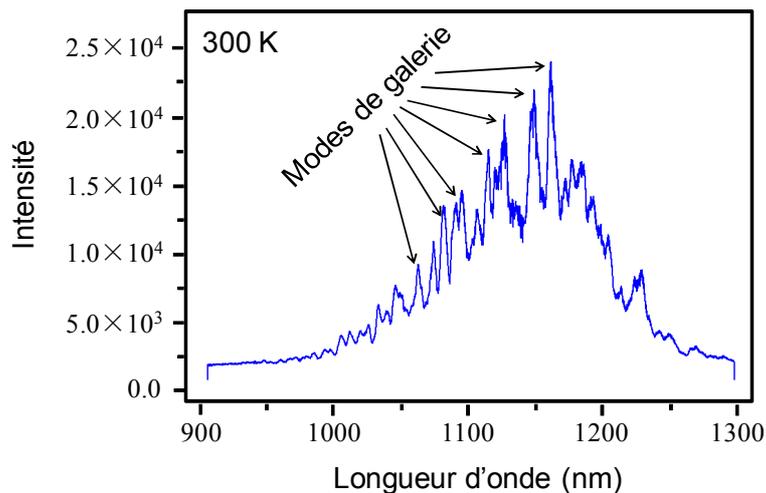


Figure IV- 26 : Spectre d'émission du microdisque relevé à 300K sous pompage quasi continu.

Néanmoins, le seuil laser n'a pas pu être atteint, même au maximum de la puissance de pompe : une partie des porteurs injectés lors du pompage se recombinaient non-radiative dans les défauts que constituent les parois des domaines et les macles décrites plus haut, ce qui augmente la densité de porteurs de seuil du laser et induit un échauffement de la structure. Par ailleurs, la présence de ces parois des domaines réduit la longueur de diffusion des porteurs dans l'InP, ce qui réduit dans le puits quantique l'efficacité d'injection des paires électrons-trous. Pour palier à ces difficultés, il est bien entendu nécessaire d'améliorer la qualité structurale du matériau. La structure du microdisque peut également être optimisée, en réduisant notamment son épaisseur afin d'optimiser l'injection des porteurs dans le puits quantique. De plus, en fabriquant le microdisque par lithographie électronique (et non par lithographie optique comme c'est le cas pour cette structure), cela peut permettre de réduire la rugosité des flancs et par conséquent les pertes de la structure.

IV.4) Conclusion

Nous avons réalisé une étude de la croissance de couches InP bidimensionnelles sur des couches tampon d'oxyde/Si en adoptant une stratégie en 3-étapes pour trois systèmes : InP(111)/STO(001), InP(100)/STO/Si(001) et InP(111)/Gd₂O₃/Si(111). Les résultats ont permis de montrer que la couche InP(001) épitaxiée sur STO/Si(001) présente une bonne qualité cristalline et de surface, mais contient une forte densité de macles. La présence de domaines d'inversion d'une extension de l'ordre du μm a également été mise en évidence. En comparant les propriétés optiques d'un puits quantique d'InAsP/InP épitaxié sur STO(001) avec d'un puits quantique similaire épitaxié sur InP(001), nous avons pu observer que ces défauts structuraux dans la couche InP sont susceptibles de constituer des zones d'incorporation privilégiée pour des atomes As, ce qui résultent en une inhomogénéité de composition, mais également en la dégradation des mécanismes non-radiatifs. En comparaison avec un puits épitaxié sur Si directement, le puits épitaxié sur STO/Si présente une surface plus lisse. La densité de macles est forte dans cet échantillon, mais l'activité électronique de ces défauts est bien plus faible que celles des dislocations présentes dans la couche directement épitaxiée sur Si, comme le montre nos analyses de PL.

Conclusion générale

Notre stratégie durant ce travail de thèse a été de se concentrer d'une part sur l'étude de l'effet de l'hétérogénéité chimique et cristallographique entre les semiconducteurs et les oxydes sur l'épitaxie, et d'autre part sur l'optimisation des conditions de croissance permettant d'épitaxier de couches semiconductrices de bonne qualité sur oxyde/Si, et finalement sur la réalisation des composants optoélectroniques à base de couches semiconductrices épitaxiées sur oxyde/Si.

Notre étude s'est d'abord focalisée sur les premiers stades de croissance de III-V sur oxyde. Nous avons vu que les îlots semiconducteurs se forment directement sur oxydes sans couche de mouillage, suivant le mode de croissance de Volmer-Weber. L'angle de contact de ces îlots étant élevé, signe d'une énergie d'interface élevée. De plus, nous avons démontré que les îlots croissent avec leur paramètre de maille massif dès la germination et qu'aucun défaut étendu n'est détecté dans les îlots, malgré les forts volumes et les forts désaccords paramétriques mis en jeu. Ceci a pu s'expliquer parce que toute la différence du paramètre de maille est entièrement accommodée par un réseau de dislocations interfaciales. Ce type d'accommodation du désaccord paramétrique est extrêmement intéressant car il permet d'envisager d'intégrer des matériaux III-V et Ge sur oxyde/Si par épitaxie directe.

Par ailleurs, nous avons vu que les paramètres de croissance joue un rôle prépondérant dans la compétition entre l'orientation (001) et l'orientation (111) pour les systèmes (InP, GaAs, Ge)/STO(001). Ainsi :

- Les semiconducteurs sont orientés (111) sur STO(001) non reconstruit, et orientés (100) sur STO(001) reconstruit (2×1).
- Les faibles pressions d'éléments V favorisent l'orientation (001) et empêchent l'orientation (111)
- Les semiconducteurs s'orientent (100) à haute température et (111) à basse température.

Ces observations ont pu être expliquées par la compétition entre les liaisons III-O et liaisons III-V.

La seconde partie de ce travail a porté sur l'optimisation des conditions de croissance en vue de faire coalescer des îlots d'InP sur STO/Si(001) pour former des couches 2D. Nous avons développé une stratégie en 3-étapes afin d'obtenir une couche InP plane sur STO/Si(001). On a pu observer que l'orientation de l'InP agit directement sur la qualité structurale et surfacique des couches coalescées : lorsque l'InP est orienté (100) sur STO(001), les îlots coalescent parfaitement, lorsque l'InP est orienté (111) sur STO (001), les îlots ne coalescent pas. La couche d'InP(001) coalescée sur STO/Si(001) est aussi parfaitement lisse (RMS=0.8nm), et présente une bonne qualité structurale. Cependant, il subsiste dans la couche des défauts tels que des macles et des parois d'inversions.

Nous avons réalisé un puits quantique d'InAsP inséré dans une matrice d'InP épitaxiée sur une template de STO/Si(001). Les analyses de diffraction X montrent que le puits épitaxié sur STO/Si est complètement relaxé alors que le puits épitaxié sur Si est légèrement contraint. De plus, le puits sur STO/Si présente une qualité cristalline et optique bien supérieure à celle d'un puits équivalent directement épitaxié sur Si.

Perspectives

Les études relatées ici montrent l'intérêt d'utiliser une couche tampon d'oxyde pour l'intégration monolithique de semiconducteurs III-V sur Silicium. Quelques perspectives à ces travaux sont présentées dans la suite :

Mouillage du semiconducteur sur oxyde

Le mouillage du semiconducteur sur l'oxyde lors du premier stade de croissance agit directement sur la qualité de la couche épitaxiée. Il devient donc nécessaire de développer des stratégies permettant de maximiser le mouillage du semiconducteur, l'idéal étant d'obtenir un mouillage 2D. Ceci permettrait en particulier de fortement réduire la densité de macles dans les échantillons, ces dernières se formant essentiellement lors de la phase de coalescence des îlots initialement formés. Nous avons vu que pour favoriser le mouillage, il faut augmenter l'énergie de surface du substrat, réduire l'énergie du matériau en croissance ou réduire l'énergie d'interface. Des études concernant la préparation de la surface de l'oxyde et le contrôle de ses reconstructions pourrait être d'un réel apport. De plus, l'effet de l'hydrogène utilisé en traitement de surface ou pendant la croissance pourrait être étudiée. Nous pourrions également proposer l'utilisation de surfactants (antimoine, bore, thallium) pour favoriser le mouillage. Enfin, nous envisagerons d'utiliser d'autres templates d'oxydes pérovskites de plus grand paramètre de maille, permettant de réduire le désaccord de maille et de favoriser le mouillage

Compréhension des propriétés de l'interface

La formation de l'interface conditionne la plupart des propriétés structurales du semiconducteur et détermine en particulier sa qualité cristalline, mieux comprendre les propriétés physiques des interfaces semiconducteur/oxyde et leur impact sur les mécanismes de croissance nous paraît donc essentiel. Nous pourrions mener dans un premier temps des études sur les propriétés cristallographiques des interfaces par analyses XRD et TEM, mais également des études sur les propriétés chimiques par analyses XPS et TEM. Cette étude est menée dans le cadre de la thèse de Benoît Goubaut. (INL). En complément, le développement de modèles adaptés aux interfaces semiconducteurs/oxydes permettrait de mieux comprendre

l'origine physique des propriétés structurales. Cette étude est collaborée avec Isabelle Devos (IEMN/ISEN).

Analyse de la germination et de la propagation des défauts

En effet, nous avons vu que le système semiconducteurs/oxydes favorise une croissance multidomaine, du fait de la forte énergie d'interface et du mode d'accommodation spécifique. Lors de la coalescence des îlots semiconducteurs 3D, des défauts (macles et parois) sont susceptibles de se former à la jonction entre deux différents domaines. La nature structurale et l'activité électrique de ces défauts dépendent en outre de l'orientation relative des deux domaines. Nous proposons donc la caractérisation des défauts, sur la base d'expériences de diffraction à rayons X et de microscopie électronique en transmission. Ces études auront pour but de d'identifier l'origine de leur formation et leur mode de propagation à travers la structure. L'impact de la configuration interfaciale, du mouillage et des conditions de croissance pourrait être plus spécifiquement analysé.

Vers les applications

Afin d'évaluer la pertinence de la voie oxydes pour l'intégration de semiconducteurs sur Si, il faudrait réaliser et caractériser des hétérostructures à destination de la microélectronique et de l'optoélectronique. Dans le domaine de la microélectronique, l'INL a déjà initié une collaboration avec l'IMEC visant à évaluer les propriétés électroniques du Ge et des III-V intégrés sur oxyde/Si. Dans le domaine de l'optoélectronique, des microsources laser à base de III-V/oxyde/Si en collaboration avec l'équipe photonique de l'INL sont en cours de fabrication. Cette étude est menée dans le cadre de la thèse de Azza Chettaoui (INL).

Liste des communications

Publications dans des revues internationales

- i. J. Cheng, A. Chettaoui, J. Penuelas, B. Gobaut et al. “*Partial arsenic pressure and crystal orientation during the molecular beam epitaxy of GaAs on SrTiO₃ (001)*” Journal of Applied Physics **107** (2010) 094902
- ii. J. Cheng, L. Largeau, G. Patriarche, P. Regreny, G. Hollinger, G. Saint-Girons, “*Twin formation during de growth of InP en SrTiO₃*” Applied Physics Letters **94** (2009) 231902
- iii. J. Cheng, T. Aviles, A. El Akra, C. Bru-Chevallier, et al. “*Optically active defects in an InAsP/InP quantum well monolithically grown on a SrTiO₃ (001)*” Applied Physics Letters **95** (2009) 232116
- iv. J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, et al. “*Influence of the surface reconstruction on the growth of InP on SrTiO₃*” Journal of crystal growth **311** (2009) 1042
- v. L. Largeau, J. Cheng, P. Regreny, G. Patriarche, G. Saint-Girons et al. “*Crystal orientation of GaAs islands grown on SrTiO₃ (001) by molecular beam epitaxy*” Applied Physics Letters **95** (2009) 1
- vi. G. Saint-Girons, J. Cheng, P. Regreny, L. Largeau, et al. “*Accommodation at the interface of highly dissimilar semiconductor/oxide epitaxial systems*” Physics Review B **80** (2009) 155308
- vii. G. Saint-Girons, P. Regreny, J. Cheng, G. Patriarche., L. Largeau, et al. “*Competition between InP and In₂O₃ islands during the growth of InP on SrTiO₃*” Journal of Applied Physics **104** (2008) 3
- viii. B. Gobaut, J. Penuelas, J. Cheng, A. Chettaoui et al. “*Direct growth of InAsP/InP quantum well heterostructures on Si using crystalline SrTiO₃/Si templates*” Applied Physics Letters, soumission en cours.

Communications dans des conférences

- i. J. Cheng, G. Saint-Girons, P. Regreny, G. Patriarche, L. Largeau, M. Gendry and G. Hollinger “Monolithic Integration of III-V Heterostructures on Silicon Using Crystalline Oxide Buffers” MRS 2010 spring meeting, 5-10 April 2010, San Francisco
- ii. J. Cheng, G. Saint-Girons “Intégration monolithique de Matériaux à Très Hautes Mobilités et à Gap Directs sur Silicium pour les Applications de la Nano- et de l’Opto-Electronique” 12ème édition des Journées Nationales du Réseau Doctoral de Micro-Nanoélectronique, 18-20 mai 2009, Lyon
- iii. J. Cheng, G. Saint-Girons, P. Regreny, G. Patriarche et al. “Etude de la croissance de boîtes quantiques d’InP sur SrTiO₃/Si” Workshop Oxydes fonctionnels pour l’intégration en micro-et nano-électronique, 16-19 Mars 2008, Autrans (Isère)
- iv. J. Cheng, G. Saint-Girons, P. Regreny, G. Patriarche and al. “Molecular Beam Epitaxy of InP quantum dots on SrTiO₃/Si(001) crystalline buffers” 12èmes Journées nano, micro et optoélectronique, 3-6 Juin 2008, île d’Oléron
- v. J. Cheng, G. Saint-Girons, P. Regreny, G. Patriarche, and al. “Study of the epitaxy of InP quantum dots on SrTiO₃/Si(001) crystalline buffers” 3rd Keio-ECL Nanoworkshop, Ecole Centrale de Lyon (Ecully), Feb 27-29 2008 (3ème meilleur présentation)
- vi. J. Cheng, G. Saint-Girons, P. Regreny, G. Patriarche, L. Largeau, M. Gendry and G. Hollinger “Monolithic integration of III-V heterostructure on silicon using crystalline oxide buffers” 1st transalpe’nano, Oct 27-29 2008, Lyon.
- vii. J. Cheng, G. Saint-Girons, P. Regreny G. Patriarche, L. Largeau “Intégration monolithique de Matériaux III-V sur Silicium pour les Applications de la Nano- et de l’Opto-Electronique”, CRIEC 2008, Nante
- viii. J. Cheng “Epitaxie de III-V sur des buffers cristallins d’oxyde/Si par MBE” Journée des Doctorants INL 2008 (1er prix de la présentation)

Références Bibliographiques

-
- ¹ L. Royer « *Recherches expérimentales sur l'épitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes* » Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **51** (1928) 7-159.
- ² L. Royer « *De l'épitaxie ; quelques remarques sur les problèmes qu'elle soulève* » Bull. Soc. franç. Minér. Crist. **77** (1954) 1004-1028
- ³ I.N. Stranski “*The Theory of Crystalline Surfaces*” Z. Phys. Chem. **36** (1928) 259
- ⁴ F.C. Frank, J.H. Van der Merwe “*One-dimensional dislocations*” Proc. R. Soc. London Ser.A **198** (1949) 205
- ⁵ W. Matthews « *Epitaxial growth, material science series vol. A and B* » Academic Press New York (1975)
- ⁶ K.H. Behrndt “*Influence of the deposition conditions on growth and structure of evaporated films*” Vacuum **13** (1963) 337
- ⁷ Y.C. Yeo, T.J. King and C. Hu “*Direct tunnelling leakage current and scalability of alternative gate dielectrics*” Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 2091-2093
- ⁸ D. Muller, T. Sorsch, S. Moccio “*The electronic structure at the atomic scale of ultrathin gate oxides*” Nature **399** (1999) 758
- ⁹ W. Wu, K.H. Wong, C.L. Mak, C.L. Choy and Y.H. Zhang “*Epitaxial $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3 / La_{0.35}Nd_{0.35}Sr_{0.3}MnO_3$ heterostructures for fabrication of ferroelectric field-effect transistor*” J. Appl. Phys. **88** (2000) 2068-2071
- ¹⁰ V. Nagarajan, I.G. Jenkins, S.P. Alpay, H.Li, S. Aggarwal, L. Salamanca-Riba, A.L. Roytburd and R. Ramesh “*Thickness dependence of the structural and electrical properties in epitaxial lead zirconate titanate films*” J. Appl. Phys. **86** (1999) 595-602
- ¹¹ S. Kalpat and K. Uchino “*Highly oriented lead zirconium titanate thin films: Growth, control of texture, and its effect on dielectric properties*” J. Appl. Phys. **90** (2001) 2703-2710

- ¹² Z.L. Wang “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications” J. Phys. Cond. Matt. **16** (2004) R829
- ¹³ R.A. McKee, F.J. Walker and M.F. Chisholm “Crystalline Oxides on Silicon: The First Five Monolayer” Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 14
- ¹⁴ Tang, S. Feng, Lin, Shih.Yen, Lee, Si.Chen “Near room temperature operation of an InAs/GaAs quantum-dot infrared photodetector” Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2428
- ¹⁵ J.D. Meindl, J.A. Davis, P. Zarkesh-Ha, C.S. Patel, K.P. Martin, P.A. Kohl “Interconnect opportunities for gigascale integration” IBM J. Res. and Dev. **46** (2002) 245
- ¹⁶ Y. Hasegawa, T. Egawa, T. Jimbo, M. Umeno “AlGaAs/GaAs light-emitting diode on a Si substrate with a self-formed GaAs islands active region grown by droplet epitaxy” Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 523-525
- ¹⁷ T. Masahiko, S. Kiyomi, M. Hidenori “Ultrafast Photoconductive Detectors Based on Semi-Insulating GaAs and InP” Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L1175-L1178
- ¹⁸ J.W. Goodman, F.I. Leonberger, S.Y. Kung, R.A. Athale “Optical interconnections for VLSI systems” Proc. of the IEEE **72** (1984) 850
- ¹⁹ J.J. Wysocki, P. Rappaport “Effect of temperature on photovoltaic solar energy conversion” J. Appl. Phys. **31** (1960) 3
- ²⁰ Green car congress <http://www.greencarcongress.com/2007/07/ud-led-team-set.html>
- ²¹ H.B. Slimane et A. Helmaoui, “Etude analytique d’une cellule solaire à hétérojonction p+ (GaAs)/n (Al_xGa_{1-x}As)/N (Al_{0,4}Ga_{0,6}As)” Ener. Renou. **11** (2008) 259 – 266
- ²² T. Sakurai “Perspectives of power-aware electronics (Plenary)” Proc. ISSCC 2003, San-Francisco, CA, Feb. 9-13 (2003) 26-29
- ²³ Y.Kamata “High-κ / Ge MOSFETs for future nanoelectronics” Materials Today **11** (2008) 30
- ²⁴ S.F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morko, C.H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka “Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon” J. Appl. Phys. **68** (1990) 31
- ²⁵ Z. Liliental et al. “Semiconductors and Semimetals: Imperfections in III/V Materials” (Edited by P. S. E. R.

Weber) Academic Press, Boston (1993) 38.

²⁶ J.W. Goodman, F.I. Leonberger, S.Y. Kung, R.A. Athale "Optical interconnections for VLSI systems" Proc. of the IEEE **72** (7) (1984) 850

²⁷ S.F. Fang, K. Adomi, S. Iyer, H. Morko, H. Zabel, C. Choi, N. Otsuka "Gallium arsenide and other compound semiconductors on silicon" J. Appl. Phys. **68** (7) (1990) 31

²⁸ V.K. Yang, M. Groenert, C.W. Leitz, A.J. Pitera, M.T. Currie, E.A. Fitzgerald "Crack formation in GaAs heteroepitaxial films on Si and SiGe virtual substrates" J. Appl. Phys. **93** (7) (2003) 3859

²⁹ R.T. Murray, C.J. Kiely, M. Hopkinson "General characteristics of crack arrays in epilayers grown under tensile strain" Semicond. Sci. Technol. **15** (2000) 325

³⁰ R. Fischer, W.T. Masselink, J. Klem, T. Henderson, T.C. McGlenn, M.V. Klein, H. Morko, J.H. Mazur, J. Washburn "Growth and properties of GaAs/AlGaAs on nonpolar substrates using molecular beam epitaxy" J. Appl. Phys. **58** (1985) 374

³¹ N. Otsuka, C. Choi, L.A. Kolodziejwski, R.L. Gunshor, R. Fischer, C.K. Peng, H. Morko, Y. Nakamura, S. Nagakura "Study of heteroepitaxial interfaces by atomic resolution electron microscopy" J. Vac. Sci. Technol. B **4** (4) (1986) 896

³² M. Tachikawa, M. Yamaguchi "Film thickness dependence of dislocation density reduction in GaAs on Si substrates" Appl. Phys. Lett. **56** (5) (1990) 484

³³ Y. Takagi, H. Yonezu, Y. Hachiya, K. Pak "Reduction Mechanism of Threading Dislocation Density in GaAs Epilayer Grown on Si Substrate by High-Temperature Annealing" Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 3368

³⁴ B.Y. Tsaur, J.C.C. Fan, G.W. Turner, F.M. Davis, R.P. Gale Proceedings of the 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, San Diego (1982) 1143

³⁵ H. Okamoto, Y. Watanabe, Y. Kadota, Y. Ohmachi "Dislocation Reduction in GaAs on Si by Thermal Cycles and InGaAs/GaAs Strained-Layer Superlattices" Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1950.

³⁶ M. Yamaguchi, T. Nishioka, M. Sugo "Analysis of strained - layer superlattice effects on dislocation density reduction in GaAs on Si substrates" Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 2568.

- ³⁷ T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, "Minority Carrier Properties of GaAs on Si Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition" Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 1494.
- ³⁸ T.S. Rao, K. Nozawa, Y. Horikoshi "Migration enhanced epitaxy growth of GaAs on Si with (GaAs)_{1-x}(Si₂)_xGaAs strained layer superlattice buffer layers" Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 154.
- ³⁹ T. Nishimura, K. Mizuguchi, N. Hayafuji, T. Murotani "Dislocation reduction in GaAs on Si by thermal cycles and InGaAs/GaAs strained-layer superlattices" Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1141.
- ⁴⁰ A. Seki, F. Konushi, J. Kudo and M. Koba "Epitaxial growth of InP on Si by OMVPE--defect reduction in epitaxial InP using InAs_xP_{1-x}InP superlattices" J. Cryst. Growth. **93** (1988) 527-531
- ⁴¹ H.C. Luan, D. R. Lim, K. K. Lee, K. M. Chen, J. G. Sandland, K. Wada, and L.C. Kimerling "High-quality Ge epilayers on Si with low threading-dislocation densities" Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 2909
- ⁴² Y. Shinoda, T. Nishioka, Y. Ohmachi "GaAs light emitting diodes fabricated on SiO₂/Si wafers" Jpn. J. Appl. Phys. **22** (7) (1983) 450
- ⁴³ R.M. Fletcher, D.K. Wagner, J.M. Ballantyne "GaAs light-emitting diodes fabricated on Ge-coated Si substrates" Appl. Phys. Lett. **44** (10) (1984) 967
- ⁴⁴ T.H. Windhorn, G.M. Metzger, B.Y. Tsaun, J.C.C. Fan "AlGaAs double-heterostructure diode lasers fabricated on a monolithic GaAs/Si substrate" Appl. Phys. Lett. **45** (4) (1984) 309
- ⁴⁵ E.A. Fitzgerald, J.M. Kuo, Y.H. Xie and P.J. Silverman, "Necessity of Ga prelayers in GaAs/Ge growth using gas source molecular beam epitaxy" Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 733
- ⁴⁶ E.A. Fitzgerald, Y.H. Xie, D. Monroe, P.J. Silverman, J.M. Kuo, A.R. Kortan, F.A. Thiel, and B.E. Weir "Relaxed Ge_xSi_{1-x} structures for III-V integration with Si and high mobility two-dimensional electron gases in Si" J. Vac. Sci. Technol. B **10** (1992) 1807-1819
- ⁴⁷ M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, and K. Tanzawa "Silicon to silicon direct bonding method" J. Appl. Phys. **60** (1986) 2987
- ⁴⁸ J. B. Lasky "Wafer bonding for silicon on insulator technologies" Appl. Phys. Lett. **48** (1986) 78
- ⁴⁹ R.J. Ram, L. Yang, K. Nauka, M. Houn, M. Ludowise, D.E. Mars, J.J. Dudley and S.Y. Wang "Analysis of wafer fusing for 1.3 μm vertical cavity surface emitting lasers" Appl. Phys. Lett. **62** (1993) 2474

-
- ⁵⁰ D.I. Babic, J.J. Dudley, K. Streubel, R.P. Mirin, J.E. Bowers and E. Hu “*Double fused 1.52 μ m vertical cavity lasers*” Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 1030
- ⁵¹ D.I. Babic, J.E. Bowers, E.L. Hu, L. Yang, and K. Carey “*Wafer fusion for surface-normal optoelectronic device applications*” Int. J. High Speed Electron.Syst. **8** (1997) 357
- ⁵² D.A.Vanderwater, I.H. Tan, G.E. Hofler, D.C. Defever and F.A. Kish “*High-brightness AlGaInP light emitting diodes*” Proc. IEEE **85** (1997)
- ⁵³ T. Tezuka, N. Sugiyama, T. Mizuno, M. Suzuki, S. Takagi. “*A novel fabrication technique of ultrathin and relaxed SiGe buffer layers with high Ge fraction for sub-100nm strained silicon on insulator MOSFETs*” Jpn J Appl Phys **40** (2001) 2886.
- ⁵⁴ S. Nakaharai, T. Tezuka, N. Hirashita, E. Toyoda, Y. Moriyama, N. Sugiyama et al. “*The generation of crystal defects in Ge on insulator (GOI) layers in the GE condensation process*” Semi. Sci. Tech. **22** (2007) S103.
- ⁵⁵ B.Vincent, J.F. Damlencourt, V. Delaye, R. Gassilloud, L. Clavelier; Y. Morand “*Stacking faults generation during relaxation of SGOI layers obtained by the Ge condensation technique*” Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 074101.
- ⁵⁶ K. Eisenbeiser et al. “*GaAs MESFETs Fabricated on Si Substrates Using a SrTiO₃ Buffer Layer*” IEEE Electron Dev Lett. **23** (2002) 6
- ⁵⁷ D.C. Jordan, R. Droopad, Z. Yu and C. Overgaard, US patent #2002/0163024A1–Nov. (2002)
- ⁵⁸ A.A. Talin, J.A. Curless, R. Droopad, J. Yamamoto, US patent #2003/0024471A1–Feb. (2003)
- ⁵⁹ R. Droopad, Z. Yu, J. Ramdani, L. Hilt, J. Curless, C. Overgaard, J.L. Edwards, J. Finder, K. Eisenbeiser, J. Wang, V. Kaushik, B.Y. Ngyuen, B. Ooms, “*Epitaxial oxides on silicon grown by molecular beam epitaxy*” J. Crystal Growth **936** (2001) 227-228
- ⁶⁰ T. Schroeder, T.L. Lee, L. Libralesso, I. Joumard, J. Zegenhagen, P. Zaumseil, C. Wenger, G. Lupina, G. Lippert, J. Dabrowski, and H.-J. Müssig “*Structure and strain relaxation mechanisms of ultrathin epitaxial PrO films on Si (111)*” J. Appl. Phys. **97** (2005) 074906.
- ⁶¹ H. Jörg Osten, E. Bugiel, O. Kirfel, M. Czernohorsky, A. Fissel “*MBE growth and properties of epitaxial metal oxides for high-[kappa] dielectrics*” J. Cryst. Growth **278** (2005) 18
-

- ⁶² A. Dimoulas, A. Travlos, G. Vellianitis, N. Boukos, and K. Argyropoulos “*Direct heteroepitaxy of crystalline YO on Si (001) for high- κ gate dielectric applications*” J. Appl. Phys. **90** (2001) 4224.
- ⁶³ G. J. Norga, C. Marchiori, C. Rossel, A. Guiller, J. P. Locquet, H. Siegart, D. Caimi, J. Fompeyrine, J. W. Seo, and Ch. Dieker “*Solid phase epitaxy of SrTiO₃ on (Ba, Sr) O/ Si (100): The relationship between oxygen stoichiometry and interface stability*” J. Appl. Phys. **99** (2006) 084102
- ⁶⁴ Z. Yu, J. Ramdani, J.A. Curless, C.D. Overgaard, J.M. Finder, R.Droopad, K.W. Eisenbeiser, J.A. Hallmark, W.J. Ooms, and V.S. Kaushik “*Epitaxial oxide thin films on Si (001)*” J. Vac. Sci. Technol. B **18** (2000) 2139
- ⁶⁵ T. Okada, K. Sawada, M. Ishida, M. Shahjahan “*Fabrication of metal–oxide–semiconductor field-effect transistors using crystalline g-Al₂O₃ films as the gate dielectrics*” Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 5004
- ⁶⁶ L.F. Edge, W. Tian, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, D. Klenov, S. Stemmer, M.E. Hawley “*Growth and Characterization of Epitaxial La₂O₃, Sc₂O₃, and LaScO₃ on Silicon by Molecular Beam Epitaxy for Alternative Gate Dielectric Applications*” Proceedings E-MRS Nice, Symposium L (2006)
- ⁶⁷ J.W. Seo, Ch. Dieker, A. Taponnier, Ch. Marchiori et al. “*Epitaxial germanium on insulator grown on (001) Si*” Microelec. Eng. **84** (2007) 2328
- ⁶⁸ P. Zaumseil and T. Schroeder “*A complex x-ray characterization of heteroepitaxial silicon/insulator/silicon (111) structures*” J. Appl. Phys. **104** (2008) 023532
- ⁶⁹ A. Giussani, O. Seifarth, P. Rodenbach, H.-J. Müssig et al. “*The influence of lattice oxygen on the initial growth behavior of heteroepitaxial Ge layers on single crystalline PrO₂(111)/Si(111) support systems*” J. Appl. Phys. **103** (2008) 084110
- ⁷⁰ T. Schroeder, I. Costina, A. Giussani, G. Weidner, O. Seifarth, Ch. Wenger, P. Zaumseil, C. Mocuta, T. H. Metzger, D. Geiger and H. Lichte “*Self-assembled Ge nanocrystals on high-k cubic Pr₂O₃(111)/Si(111) support systems*” J. Appl. Phys. **102** (2007) 034107
- ⁷¹ A. Giussani, P. Rodenbach, P. Zaumseil, J. Dabrowski, R. Kurps, G. Weidner, H.J. Müssig, P. Storck, J.Wollschläger, and T. Schroeder “*Atomically smooth and single crystalline Ge(111)/cubic-Pr₂O₃(111)/Si(111) heterostructures: Structural and chemical composition study*” J. Appl. Phys. **105** (2009) 033512
- ⁷² Thèse de G. Delhaye, “*Oxydes cristallins à haute permittivité diélectrique épitaxiés sur silicium : SrO et SrTiO₃*” France, (2006)

-
- ⁷³ C. Merckling, G. Delhaye, M. El-Kazzi et al. "Epitaxial growth of LaAlO_3 on $\text{Si}(001)$ using interface engineering" *Microelectronics Reliability* **47** (2007) 540
- ⁷⁴ Thèse de C. Merckling "Croissance epitaxiale d'oxydes high-k sur Si pour CMOS avancé : LaAlO_3 , Gd_2O_3 " France, (2007)
- ⁷⁵ G. Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Delhaye, J. L. Maurice, C. Botella, Y. Robach, and G. Hollinger "Molecular beam epitaxy of SrTiO_3 on $\text{Si}(001)$: Early stages of the growth and strain relaxation" *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 062902
- ⁷⁶ G. Saint-Girons, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, and G. Hollinger "Monolithic integration of InP based heterostructures on silicon using crystalline Gd_2O_3 buffers" *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 241912
- ⁷⁷ G. Saint-Girons, C. Priester, P. Regreny, G. Patriarche, L. Largeau, V. Favre-Nicolin, G. Xu, Y. Robach, M. Gendry, and Guy Hollinger "Spontaneous compliance of the $\text{InP}/\text{SrTiO}_3$ heterointerface" *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 241907
- ⁷⁸ L.D. Marks "Particle size effects on Wulff constructions" *Surf. Sci.* **150** (1985) 358
- ⁷⁹ K. Reichelt "Nucleation and growth of thin films" *Vacuum* **38** (1988) 1083
- ⁸⁰ J.A. Venables "Surface processes in epitaxial growth" *Chem. Phys. Sol. Surf.* **8** (1997) 1
- ⁸¹ W.K. Rilling, C.M. Gilmore, T.D. Andreadis and J.A. Sprague "An embedded-atom-method study of diffusion of an Ag adatom on (111) Ag" *Can. J. Phys.* **68** (1990) 1035
- ⁸² I. Markov "Recent theoretical developments in epitaxy" *Mat. Chem. Phys.* **36** (1993) 1
- ⁸³ A. Dupré « *Théorie mécanique de la chaleur* » Paris Gauthier-Villars (1869).
- ⁸⁴ K. Tillmann and A. Förster "Critical dimensions for the formation of interfacial misfit dislocations of $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{As}$ islands on $\text{GaAs}(001)$ " *Thin Solid Films* **368** (2000) 93
- ⁸⁵ S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, P.O. Hansson and E. Bauser "Reduced effective misfit in laterally limited structures such as epitaxial islands" *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 574
- ⁸⁶ J.W. Matthews « *Dislocations in solids Vol.2* » Academic Press New York (1989)
-

- ⁸⁷ J.W. Matthews « *Epitaxial growth, material science series vol. A and B* » Academic Press New York (1975)
- ⁸⁸ G. Wulf; Z. Kristallogr “*On the question of the rate of growth and dissolution of crystal surfaces*” Mineral **34** (1901) 449
- ⁸⁹ B. Vinet, L. Magnusson, H. Fredriksson and P.J. Desré “*Correlations between surface and interface energies with respect to crystal nucleation*” J. Coll. Interf. Sci. **255** (2002) 363
- ⁹⁰ A. Kubono and R. Akiyama “*Classical nucleation theory applied to molecular orientations in vapor-deposited organic thin films*” J. Appl. Phys. **98** (2005) 093502
- ⁹¹ P. Müller and R. Kern “*Equilibrium shape of epitaxially strained crystals (Volmer–Weber case)*” J. Cryst. Growth **193** (1998) 257
- ⁹² P. Müller and R. Kern “*Equilibrium nano-shape changes induced by epitaxial stress (generalised Wulf–Kaishew theorem)*” Surf. Sci. **457** (2000) 229
- ⁹³ J.W. Matthews and A.E. Blakeslee “*Defect in epitaxial multilayer: I. Misfit dislocations*” J.Cryst.Grow. **27** (1974) 118-125
- ⁹⁴ John A.Venables “*Atomic processes in crystal growth*” Surf. Sci. **299/300** (1994) 798-817
- ⁹⁵ B. Lewis, D.S. Campbell “*Nucleation and initial growth behavior of thin-film deposits*” J.Vacc.Tech. **4** (1967) 209-218
- ⁹⁶ J.P. Hirth, G.M. Pound “*Condensation and Evaporation*” Pergamon Press Oxford (1963)
- ⁹⁷ G. Zinsmeister «Basic Problems in Thin Film Physics» R. Niedermeyer and H. Mayer Eds. (Vandenhoeck and Ruprecht, Göttingen) (1966) 33
- ⁹⁸ J.J. Harris, B.A. Joyce and P.J. Dobson “*Oscillations in the surface structure of Sn-doped GaAs during growth by MBE*” Surf. Sci. **103** (1981) L90
- ⁹⁹ J. Zhang, J.H. Neave, P.J. Dobson and B.A. Joyce “*Effects of diffraction conditions and processes on rheed intensity oscillations during the MBE growth of GaAs*” Appl. Phys. A. **42** (1987) 317-326
- ¹⁰⁰ J.M. Van Hove, C.S. Lent, P.R. Pukite and P.I. Cohen “*Damped oscillations in RHEED during GaAs MBE*”, J. Vac. Sci. Technol. B **1** (1983) 741

-
- ¹⁰¹ T. Ohnishi, K. Shibuya, M. Lippmaa, D. Kobayashi, H. Kumigashira, M. Oshima et H. Koinuma, "Préparation of thermally stable TiO_2 -terminated $SrTiO_3(001)$ substrate surface" Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 272
- ¹⁰² M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma. "Atomic Control of $SrTiO_3$ Crystal Surface" Science **266** (1994) 1540-1542
- ¹⁰³ K. Johnston, M.R. Castell, A.T. Paxton, and M.W. Finnis. " $SrTiO_3(001)$ (2×1) reconstructions: First-principles calculations of surface energy and atomic structure compared with scanning tunneling microscopy images" Phys. Rev. B **70** (2004) 085415
- ¹⁰⁴ G. Saint-Girons, P. Regreny, L. Largeau, G. Patriarche, and G. Hollinger "Monolithic integration of InP based heterostructures on silicon using crystalline Gd_2O_3 buffers" Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 241912
- ¹⁰⁵ J. Briant «Phénomènes d'interface, agents de surface: Principes et modes d'action» Editions Technip (1989) 95
- ¹⁰⁶ K.A. Mansour, L. Kubler, D. Dentel, J.L. Bischoff, M. Diani, G. Feuillet, "Influence of the surface-termination of hexagonal SiC (0001) on the temperature dependences of Ge growth modes and desorption" Surf. Sci. **546** (2003) 1–11
- ¹⁰⁷ H. Sghaier, L. Bouzaiene, L. Sfaxi, H. Maaref "In-situ crystal growth monitoring using a CCD imaging system" Sensors and Actuators A **121** (2005) 95–102
- ¹⁰⁸ N. Erdman, K.R. Poeppelmeier, M. Asta, O. Warschkow, D.E. Ellis, L.D. Marks "The structure and chemistry of the TiO_2 -rich surface of $SrTiO_3(001)$ " Nature **419** (2002)
- ¹⁰⁹ R. Herger, P.R. Willmott, O. Bunk, C.M. Schlepütz, and B.D. Patterson, B. Delley "Surface of Strontium Titanate" Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 076102
- ¹¹⁰ A. Hirata, A. Ando, K. Saiki, A. Koma "Characterization of surface defects formation in strontium titanate (100)" Surf. Sci. **310** (1994) 89-94
- ¹¹¹ T. Nishimura, A. Ikeda, H. Namba, T. Morishita, Y. Kido "Structure change of TiO_2 -terminated $SrTiO_3(001)$ surfaces by annealing in O_2 atmosphere and ultrahigh vacuum" Surf. Sci. **421** (1999) 273–278
- ¹¹² O. Warschkow, M. Asta, N. Erdman, K.R. Poeppelmeier, D.E. Ellis and L.D. Marks " TiO_2 -rich reconstructions of $SrTiO_3(001)$: a theoretical study of structural patterns" Surf. Sci. **573** (2004) 446-456
-

- ¹¹³ O.P. Korobeinichev, V.M. Shvartsberg, A.G. Shmakov, T.A. Bolshova, T.M. Jayaweera, C.F. Melius, W.J. Pitz, C.K. Westbrook "Flame Inhibition by Phosphorus-Containing Compounds in Lean and Rich Propane Flames" PID 29197
- ¹¹⁴ B.J. McBride, M.J. Zehe and S. Gordon "NASA Glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species" NASA/TP (2002) 211556
- ¹¹⁵ A. Yamashiki, T. Nishinaga "Arsenic pressure dependence of incorporation diffusion length on (0 0 1) and (1 1 0) surfaces and inter-surface diffusion in MBE of GaAs" J. Cryst. Growth **198** (1999) 1125-1129
- ¹¹⁶ B.J. Riel, K. Hinzer, S. Moisa, J. Fraser, P. Finnie, P. Piercy, S. Fafard, Z.R. Wasilewski "InAs/GaAs(100) self-assembled quantum dots: arsenic pressure and capping effects" J. Cryst. Growth **236** 145 (2002)
- ¹¹⁷ Stephen, J. Lombardo and A. T. Bell "A review of theoretical models of adsorption, diffusion, desorption, and reaction of gases on metal surfaces" Surf. Sci. Rep. **13** (1991) 3-72
- ¹¹⁸ V. P. Vasil'ev and J.C. Gachon "Thermodynamic properties of InP" Inorg. Mater. **42** (2006) 1171
- ¹¹⁹ H. Takasugi, M. Kawabe, Y. Bando "Initial Growth and Dislocation Accommodation of GaAs on Si(100) by Molecular Beam Epitaxy" Jap. J. Appl. Phys. **26** (1987) L854
- ¹²⁰ J.D. Wright «Molecular crystals» Cambridge University Press (1995) 58
- ¹²¹ J.E. Ayers «Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth, and characterization» CRC Press (2007) 64
- ¹²² A. Giussani, O. Seifarth, P. Rodenbach, H. J. Müssig, P. Zaumseil, T. Weisemöller, C. Deiter, J. Wollschläger, P. Storck, and T. Schroeder. "The influence of lattice oxygen on the initial growth behavior of heteroepitaxial Ge layers on single crystalline PrO₂(111)/Si(111) support systems" J. Appl. Phys. **103** (2008) 084110
- ¹²³ A. Giussani, P. Rodenbach, P. Zaumseil, J. Dabrowski, R. Kurps, G. Weidner, H.J. Müssig, P. Storck, J. Wollschläger, and T. Schroeder "Atomically smooth and single crystalline Ge(111)/cubic-Pr₂O₃(111)/Si(111) heterostructures: Structural and chemical composition study" J. Appl. Phys. **105** (2009) 033512
- ¹²⁴ T. Schroeder, P. Zaumseil, O. Seifarth, A. Giussani, H.J Müssig, P. Storck, D. Geiger, H. Lichte and J. Dabrowski "Engineering the semiconductor/oxide interaction for stacking twin suppression in single crystalline epitaxial silicon(111)/insulator/Si(111) heterostructures" New Journal of Physics **10** (2008) 113004

-
- ¹²⁵ J. Cheng, L. Largeau, G. Patriarche, P. Regreny, G. Hollinger, and G. Saint-Girons. “Twin formation during the growth of InP on SrTiO₃” Appl. Phys. Lett. **94** (2009) 231902
- ¹²⁶ M.L. Leea, E.A. Fitzgerald, M.T. Bulsara, M.T. Currie, and A. Lochtefeld “Strained Si, SiGe, and Ge channels for high-mobility metal-oxide-semiconductor field-effect transistors” J. Appl. Phys. **97** (2005) 011101
- ¹²⁷ B.L. Sharma “Epitaxial growth of InP and related alloys” Progress in Crystal Growth and Characterization” **12** (1986) 295-318
- ¹²⁸ S.F. Yoon, H.Q. Zheng, P.H. Zhang, K.W. Mah and G.I. Ng “Electrical and optical properties of InP grown by molecular beam epitaxy using a valved phosphorus cracker cell” Thin Sol. Films **326** (1998) 233-237
- ¹²⁹ M. Cassir, F. Goubin, C. Bernay, P. Vernoux, D. Lincot “Synthesis of ZrO₂ thin films by atomic layer deposition: growth kinetics, structural and electrical properties” Appl. Surf. Sci. **193** (2002) 120–128
- ¹³⁰ H. Wakayama, J. Mizuno, Y. Fukushima, K. Nagano, T. Fukunag, U. Mizutani “Structural defects in mechanically ground graphite” Carbon **37** (1999) 947–952
- ¹³¹ G. Niu, G. Saint-Girons, B. Vilquin, G. Delhaye, J. L. Maurice, C. Botella, Y. Robach, and G. Hollinger “Molecular beam epitaxy of SrTiO₃ on Si (001): Early stages of the growth and strain relaxation” Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 062902
- ¹³² K.B. Ozanyan, P.J. Parbrook, M.Hopkinson, C.R. Whitehouse, Z. Sobiesierski, and D.I. Westwood “In situ monitoring of the surface reconstructions on InP (001) prepared by molecular beam epitaxy” J. Appl. Phys. **82** (1997) 474
- ¹³³ P.M. Petroff “Nucleation and growth of GaAs on Ge and the structure of antiphase boundaries” J. Vac. Sci. Technol. B **4** (1986) 874-877
- ¹³⁴ T.Y. Seong, J.H. Kim, Y.S. Chun, and G.B. Stringfellow “Effects of V/III ratio on ordering and antiphase boundaries in GaInP layers” Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 3137
- ¹³⁵ M.K. Hudait and S.B. Krupanidhi “Self-annihilation of antiphase boundaries in GaAs epilayers on Ge substrates grown by metal-organic vapor-phase epitaxy” J. Appl. Phys. **89** (2001) 5972
- ¹³⁶ Y. Ababou, R.A. Masut, A. Yelon “Low-pressure metalorganic vapor phase epitaxy of InP on (111) substrates” J. Vac. Sci. Technol. A **16** (1998) 790-793
-

- ¹³⁷ H. Dumont, Y. Monteil and J. Bouix “Energy barrier for the growth transition step-flow /step-bunching during epitaxy of InP/InP” Appl. Surf. Sci. **161** (2000) 286-290
- ¹³⁸ G. Saint-Girons, C. Priester, P. Regreny, G. Patriarche, L. Largeau, V. Favre-Nicolin, G. Xu, Y. Robach, M. Gendry, and Guy Hollinger “Spontaneous compliance of the InP/SrTiO₃ heterointerface” Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 241907
- ¹³⁹ R.P. Mirin, J.P. Ibbetson, K. Nishia, A.C. Gossard and J.E. Bowers “1.3 μ m photoluminescence from InGaAs quantum dots on GaAs” Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 3795
- ¹⁴⁰ D.I. Lubyshev, P.P. González, Borrero, E. Marega, E. Petitprez, N. La Scala, and P. Basmaji “Exciton localization and temperature stability in self organized InAs quantum dots” Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 205
- ¹⁴¹ P. J. Dean, Phys. Rev. “Absorption and Luminescence of Excitons at Neutral Donors in Gallium Phosphide” **157** (1967) 655
- ¹⁴² G. Saint-Girons and I. Sagnes “Photoluminescence quenching of a low-pressure metal-organic vapor-phase-epitaxy grown quantum dots array with bimodal inhomogeneous broadening” J. Appl. Phys. **91** (2002) 10115
- ¹⁴³ G. Bacher, H. Schweizer, J. Kovac, A. Forchel, H. Nickel, W. Schlapp and R. Losch “Influence of barrier height on carrier dynamics in strained In_xGa_{1-x}As/GaAs quantum wells” Phys. Rev. B **43** (1991) 9312
- ¹⁴⁴ J.D. Lambkin, D.J. Dunstan, K.P. Homewood, L.K. Howard, and M.T. Emeny “Thermal quenching of the photoluminescence of InGaAs/GaAs and InGaAs/AlGaAs strained layer quantum wells” Appl. Phys. Lett. **57** (1990) 1986
- ¹⁴⁵ M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies and P. Gibart, “Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN” J. Appl. Phys. **86** (1999) 3721
- ¹⁴⁶ Z.H. Lin, T.Y. Yang, G.B. Stringfellow and P.C. Taylor “Exciton binding energies in GaInAs/InP quantum wells determined by thermally modulated photoluminescence” Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 1590
- ¹⁴⁷ H. Lipsanen, M. Sopanen, J. Ahopelto, J. Sandmann and J. Feldmann “Effect of InP Passivation On Carrier Recombination in In_xGa_{1-x}As/GaAs Surface Quantum Wells” Jpn. J. Appl. Phys. Part1 **38** (1999) 1133

- ¹⁴⁸ B.T. Seaman, L.D. Carr and M.J. Holland “*Nonlinear band structure in Bose-Einstein condensates: Nonlinear Schrödinger equation with a Kronig-Penney potential*” Phys. Rev. A **71** (2005) 033622
- ¹⁴⁹ X. WU, J.M. Baribeau, J.A. Gupta and M. Beaulieu “*Strain relaxation in GaN_yAs_{1-y} films on (100) GaAs*” J. Cryst. Growth **282** (2005) 18
- ¹⁵⁰ D.R. Lide, «Handbook of Chemistry and Physics» 80th edition, CRC press (2000) P1297
- ¹⁵¹ N. Lucas, H. Zabel, H. Morkoç and H. Unlu “*Anisotropy of thermal expansion of GaAs on Si(001)*” Appl. Phys. Lett. **52** (1988) 2117

Monolithic integration of semiconductor III-V and Ge on Si by using crystalline oxide buffers

Thesis Abstract

The monolithic integration of III-V semiconductors and Ge on Si is a major issue of heteroepitaxy that gave rise to extensive researches for over twenty years. Firstly because it allows combining the optoelectronic functionalities with industry standard CMOS, which can replace the metal interconnects by optical interconnects in integrated circuits. Moreover, the integration of III-V semiconductors or Ge on Si would significantly reduce the manufacturing cost of solar cells for the niche space market.

The direct heteroepitaxy of III-V semiconductor on Si is difficult because of the great lattice mismatch and different thermal expansion coefficient between these materials. Various methods have been proposed in the last twenty years, especially, the solutions based on sticking technologies such as ‘Smart Cut TM’, offer excellent results, but is limited by its less flexibility and higher cost.

The objective of this thesis is to propose a solution that consists in integrating monolithically III-V semiconductors on Si by using the buffer layers of oxides. We have firstly demonstrated theoretically and experimentally that for the systems semiconductor/oxide, the semiconductor grows with his lattice parameter from the beginning of the growth and doesn’t contain any defaults associated with the plastic relaxation, the difference of the lattice parameter is fully accommodated by the interfacial dislocations, thus, it’s a priori possible to obtain a flat 2D layer of semiconductor/oxide by the coalescence of the islands without extended defects, presenting the lattice parameter of the semiconductor from the beginning of the growth, providing that no defect is formed during the coalescence of islands.

The second part is dedicated to the coalescence of islands for the system InP/SrTiO₃/Si, a 3-step strategy was used to favor the coalescence of islands InP on SrTiO₃/Si, the coalesced InP layer shows good crystalline quality and excellent surface quality. However, we observed the presence of defects, including anti-phase boundaries and microtwins. Despite these defects in the layer, we have realized a quantum well InP/InAsP grown on SrTiO₃/Si, it presents a better quality crystal and optical compared with a reference quantum well InP/InAsP that grows directly on Si.

Keywords

III-V semiconductor, InP, GaAs, High- κ oxides, SrTiO₃, Gd₂O₃, molecular beam epitaxy (MBE), crystalline, quantum well, microdisc, RHEED, AFM, XRD, TEM

Intégration monolithique de semiconducteur III-V et de Ge sur Si en utilisant des buffers d'oxydes cristallins

Résumé de thèse

L'intégration monolithique de matériaux III-V ou Ge sur Si est un enjeu majeur de l'hétéroépitaxie qui a donné lieu à de nombreuses recherches depuis plus de vingt ans. Car premièrement, il permet de combiner des fonctionnalités optoélectroniques au standard industriel CMOS, cela peut remplacer des interconnexions métalliques par des interconnexions optiques dans les circuits intégrés. De plus, le procédé d'intégration de semiconducteurs III-V ou de Ge sur Si permettrait de réduire sensiblement le coût de fabrication des cellules solaire pour le marché de niche du spatial.

L'hétéroépitaxie directe de tels matériaux sur Si n'est pas aisée du fait du fort désaccord de maille et du différent coefficient de dilatation thermique entre ces matériaux. Plusieurs méthodes ont été proposés au cours des 20 derniers, notamment les solutions reposant sur des technologies de report telle que 'Smart Cut TM', 'GEOI condensation' donnent d'excellents résultats, mais n'offre pas autant de souplesse qu'une technologie d'hétéroépitaxie, et induit des coûts nettement supérieurs.

L'objectif de cette thèse est de proposer une solution qui consiste à intégrer de façon monolithique des semiconducteurs III-V sur Si en utilisant des couches tampons des oxydes. Nous avons tout d'abord montré de manière théoriquement et expérimentalement que pour les systèmes semiconducteur/oxyde, le semiconducteur croît avec son paramètre de maille massif dès le début de croissance et ne contient pas de défaut étendus associé à la relaxation plastique, la différence de paramètre de maille est entièrement accommodée par un réseau de dislocation interfacial. Il est donc a priori possible d'obtenir une couche 2D plane de semiconducteur/oxyde par la coalescence des îlots sans défauts étendus, présentant le paramètre de maille massif du semiconducteur dès le début de la croissance, à condition qu'aucun défaut ne soit formé lors de la coalescence des îlots.

La deuxième partie est dédiée à la coalescence des îlots pour le système InP/SrTiO₃/Si, une stratégie de 3-étape a été utilisé pour favoriser la coalescence des îlots InP sur SrTiO₃, la couche InP coalescée présente une très bonne qualité structurale et surfacique. Cependant, nous avons observé la présence de défauts, notamment des micromacles et des parois d'inversion. Malgré ses défauts dans la couche, nous avons réalisé le puits quantique InP/InAsP épitaxié sur SrTiO₃/Si, il présente une meilleure qualité cristalline et optique comparé avec un puits quantique référence InP/InAsP qui est épitaxié directement sur Si.

Mots Clés

Semiconducteur III-V, InP, GaAs, Oxydes high-κ, SrTiO₃, Gd₂O₃, épitaxie par jets moléculaires (EJM), cristallin, puits quantique, microdisque, RHEED, AFM, XRD, TEM.